



Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1965 . Août.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & C[ie],
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

169520-65

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-ET-UNIÈME

AOUT 1965

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1965

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 AOUT 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

M. **RALPH W. G. WYCKOFF**, élu Correspondant pour les Divisions des Membres libres et des applications de la science à l'industrie adresse ses remerciements à l'Académie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Commissariat à l'énergie atomique. Rapport CEA : n° R 2723 *Étude du processus de recombinaison des paires électrons trou dans le germanium irradié par les rayons* γ *du cobalt* 60 *à l'aide de l'effet photovoltaïque dans les jonctions* P-N, par ALI-ASGHAR ZAHEDI-MOGHADAM (Thèse Paris); Rapport CEA : n° R 2734 *Spectrométrie de neutrons rapides à double temps-de-vol et étude de la réaction* ^{9}Be $(n, 2n)$, par JEAN-CLAUDE GONDRAND (Thèse Grenoble).

2° *Physiologie nutritionnelle et sevrage des porcelets.* Séminaire international organisé par l'Institut national de la Recherche agronomique, Paris, 23-25 septembre 1964, publié par E. SALMON-LEGAGNEUR et A. AUMAITRE.

3° The Ciba Foundation. Symposium : *Colour Vision, Physiology and Experimental Psychology.*

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juillet 1965.

Université de Paris. Conférences du Palais de la Découverte. Série A 310 : *Un accélérateur à protons : le Synchrotron de* 28 GeV *du C. E. R. N.*, par Robert Gouiran. A 311 : *Grandes glaciations et recul des glaciers*, par L. Lliboutry. A 312 : *Les processus électrochimiques de conversion d'énergie*, par Jean Brenet. Série D 101 : *L'idée de médecine expérimentale selon Claude Bernard*, par Georges Canguilhem; 4 fasc. 18 cm.

Le message héréditaire, par Jean de Grouchy. Préface de Jérôme Lejeune. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 25 cm.

Académie royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique. *Index biographique des Membres, Correspondants et Associés de l'Académie royale de Belgique de* 1769 *à* 1963. Bruxelles, Palais des Académies, 1964; 1 vol. 25,5 cm.

Processus stochastique et mouvement brownien, par Paul Lévy. Paris, Gauthier-Villars, 1965; 1 vol. 24 cm.

Nouveau traité de Chimie minérale sous la direction de Paul Pascal. Tome VIII, deuxième fascicule : *Silicium*, par R. Calas, Paul Pascal et Jean Wyart. Paris, Masson, 1965; 1 vol. 26 cm (présenté par M. Paul Pascal).

Protéines animales et alimentation humaine. Numéro spécial de la Revue des étudiants des Écoles vétérinaires françaises; 1 vol. 27 cm.

Hommage aux savants français et étrangers qui fondèrent la Chimie des corps gras, par Émile André. Paris, Jouve, 1965; 1 fasc. 18 cm.

Academiei Republicii populare romîne, 1965. — *Genunchiul. Studiu clinic si terapeutic*, de Alexandru Radulescu, şi Clement Baciu. *Muntii godeanu. Studiu geomorfologic*, de Gh. Niculescu. — *Ecologie marina Probleme moderne de teoria functiilor*, de Cabiria Andreian Cazacu, C. Constantinescu, şi M. Jurchescu; 4 vol. 24 cm.

Université de Moscou. 1964. — *Théorie complexe de la catalyse. Facteurs énergétiques dans la catalyse.* Tome II, par Aleksei A. Balandin; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. 1964 : *Recherches séismologiques en mer*, par Sergei M. Sverev. 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. 1964 : *Géomorphologie générale*, par *I. S. Chtchoukin*; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

P. L. Tchebichef et l'Académie des sciences de France, par Adolphe André Jouschkevitch, in *Questions historiques des sciences naturelles et des techniques.* Moscou, 1965; 1 fasc. 26 cm (en langue russe).

Académie des sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne. *Régime hydrométéorologique et bilan thermique du lac Baïkal*, par V. I. Verbolov, V. M. Sokol'nikov, M. I. Chimaraev. Moscou, 1965; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Id. *Photoguide dans la dosimétrie du rayonnement röntgen*, par Viktor G. Tsoukerman, Emmanouil E. Vaïnchteïn. Novosibirsk, 1965; 1 fasc. 22 cm (en langue russe).

Id. *Solidification des mélanges argile-calcaire et des dépôts minéraux.* Novosibirsk, Institut chimico-métallurgique, 1964; 1 vol. 22,5 cm. (en langue russe).

Id. *Particularités écologiques et biologiques des plantes herbeuses et des associations végétales de la steppe boisée.* Moscou, 1965; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. *Procédé thermique et mécanique au cours de l'exploitation des fossiles utiles.* Moscou, Institut Merzlotovedenij, 1965; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Institute of Zoology and Parasitology of the Lithuanian Academy of Sciences. *Migration of Birds*, by A. Vaitkevicius and V. Skuodis. Vilnius, The Publishing House « Mintis », 1965; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Cent-cinquantenaire de l'Observatoire météorologique de l'Université de Kazan, 1963. 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Institut géologique de l'Académie des sciences d'Estonie. *Favostida de la fin de l'ordovicien et du début du sidérien en Estonie*, par E. R. KLAAMANI. Tallin, 1964; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *La résonance géante et les états dipolaires des noyaux légers*, par JACQUES MILLER. Thèse. Rapport C. E. A.-R. 2736. Centre d'études nucléaires de Saclay, 1965; 1 fasc. 27 cm.

Cell Biology. A Current Summary, by JOHN PAUL, Stanford University Press., 1964; 1 vol. 20,5 cm.

Colloque international sur l'histoire de la biologie marine. Les grandes expéditions scientifiques et la création des Laboratoires maritimes. Banyuls-sur-Mer, 2-6 septembre 1963. Supplément n° 19 à *Vie et Milieu*. Banyuls, Laboratoire Arago et Paris, Masson et Cie, 1965; 1 vol. 24 cm.

Annales de la Faculté des Sciences de l'Université de Clermont. *Livre jubilaire pour le 70e anniversaire du professeur Raymond Hovasse.* Clermont-Ferrand, G. de Bussac, 1965; 1 fasc. 27 cm.

Mathematical Discovery. On understanding, learning, and teaching problem solving. Vol. 1 et 2, by GEORGE POLYA. New York-London-Sydney, John Wiley and Sons, 1965; 2 vol. 23,5 cm.

Carte internationale du tapis végétal et des conditions écologiques à 1/1 000 000. Notice de la feuille Ceylon, par HENRI GAUSSEN, P. LEGRIS, M. VIART et L. LABROUE. Extrait des Travaux de la Section scientifique et technique de l'Institut français de Pondichéry, Hors série, n° 5, 1965; 1 vol. 24,5 cm et 1 pl. 36,5 cm × 100 cm.

L'évolution du nombre, par GEORGES BOULIGAND. Extrait de la *Revue de Synthèse*, 3e série, nos 37-39, 1965; 1 fasc. 23 cm.

A propos de l'invention dans les champs théoriques : Observation quotidienne et montée séculaire de l'esprit, par GEORGES BOULIGAND. Extrait de la *Revue philosophique de la France et de l'étranger*. Paris, Presses universitaires de France, 1965; 1 fasc. 23,5 cm.

Mécanique ondulatoire et Biologie moléculaire. Réunions d'études et de mises au point tenues sous la présidence de LOUIS DE BROGLIE, par INGA FISCHER-HJARMARS, MARIANNE GRUNBERG-MANAGO, ANDRÉE GOUDOT, DIDIER BERTRAND, RONALD MASON, PIERRE DESNUELLE, ANTOINE LACASSAGNE, ODILON CHALVET, PASCALINE DAUDEL, RAYMOND DAUDEL, CARL MOSER et GEORGIO PRODI, JEAN GUY, MARC JULIA, JEAN LAVOREL et LÉON BRILLOUIN, 1961. Original by Editions de la Revue d'optique théorique et instrumentale, Paris et Librairie Hakusuisha à Tokyo; 1 vol. 21,5 cm (en langue japonaise) (présenté par M. Louis de Broglie).

The Ciba Foundation. *Man and Africa*, edited by GORDON WOLSTENHOLME and MAEVE O'CONNOR. London, Churchill, 1965; 1 vol. 21,5 cm.

Id. Study Group n° 20 : *Functions of the corpus Callosum*, edited by A. V. S. DE REUCK and RUTH PORTER; n° 21 : *Hashish : its chemistry and pharmacology*, edited by G. E. W. WOLSTENHOLME and JULIE KNIGHT. London, Churchill, 1965; 2 vol. 19 cm.

Union Géodésique et Géophysique internationale. Association internationale de Géodésie. *Bibliographie géodésique internationale.* Tome 10. Édition abrégée, années 1958-1959-1960, par le BUREAU CENTRAL DE L'ASSOCIATION. Paris, 1965; 1 vol. 24,5 cm.

Avenirs. Les carrières de la recherche scientifique, tomes 160-161-162; mars 1965 : *Le rôle des académies dans la promotion de la recherche scientifique*, par ROBERT COURRIER; 1 vol. 27 cm.

Quaderni di Storia della Scienza e della medicina. Tome IV, 1964 : *Le ripercussioni in Germania dell'indirizzo filologico-medico Leoniceniano della scuola ferrarese per opera di Leonardo Fuchs*, par LUIGI SAMOGGIA; Tome V, 1965 : *Anatomia italica sive dissertatio de anatomia italica de Corde*, par MARCELLO MALPIGHI. Traduzione, introduzione e note di LADISLAO MÜNSTER. Universita degli studi di Ferrara; 2 fasc. 24,5 cm.

Ministère des affaires étrangères. Direction générale des affaires culturelles et techniques. *Rapport d'activité* 1964; 1 fasc. 27 cm.

Extraits du *Journal de chimie physique*, 1965, n° 31 : *Influence de la couche double sur les courants polarographiques du cobalt*, par EDGAR VERDIER et FRANÇOIS ROUELLE;

nº 56 : *Contribution à l'étude des complexes des acides amines*, par EDGAR VERDIER et GEORGES ZALESSKY; 2 tirés à part, 27 cm.

Pourrons-nous modifier les climats ? par HENRI DESSENS, in *Diagrammes* nº 100, juin 1965; 1 vol. 23 cm.

Association d'études des moyens de lutte contre les fléaux atmosphériques nº 13, s. d. : Chap. 1 : *La grêle et sa prévention*, par HENRI DESSENS; Chap. IV : *Commentaires après la campagne* 1964, par HENRI DESSENS; Chap. VII : *Projets pour la campagne* 1965, par HENRI DESSENS; 1 fasc. 23 cm.

Une prospective de l'évolution, par ALBERT VANDEL, in *Année Biologique*. Tome IV, fasc. 5-6, 1965; 1 tiré à part 24 cm.

Atlas des fossiles caractéristiques de Madagascar (*Ammonites*), par MAURICE COLLIGNON. Fasc. XII (*Turonien*). *Sommaire. Index alphabétique. Descriptions des espèces* (1634 à 1710). *Planches* CCCLXXVI *à* CDXIII. Tananarive, Service Géologique, 1965; 1 vol. 26 cm.

Précis de physiologie, par HENRI HERMANN et J.-F. CIER. Tome I, fasc. II : *Digestion-Excrétion urinaire-Muscle-Nerf*. Paris, Masson, 1965; 1 vol. 21 cm.

Les méthodes d'analyse des engrais dans les pays du Marché commun. Étude de l'extraction du P_2O_5 *par les réactifs citratés*. Paris, Jouve, 1965; 1 vol. 24 cm.

Academia internacional da cultura portuguesa. Estatutos e regulamento interno. Lisboa, s. d., 1 fasc. 19 cm.

Coopération technique. Paris, Ministère des affaires étrangères, s. d.; 1 fasc. 27 cm.

Les Gymnospermes actuelles et fossiles. Fasc. I et II (réimpression), 1944; fasc. III, 1946; fasc. IV, 1950-1952; fasc. V, 1955; fasc. VI, 1960, par HENRI GAUSSEN. Toulouse, Faculté des sciences; 5 vol. 25 cm.

P. J. Macquer's Course of Chemistry at the Jardin du Roi, by WILLIAM A. SMEATON, in *Proceedings of the Tenth international Congress of the History of Sciences*, Ithaca, 1962. Paris, Hermann, 1964; 1 tirage à part 24 cm.

Guyton de Morveau and the phlogiston theory, by WILLIAM A. SMEATON, in *Mélanges Alexandre Koyré*, vol. 2, p. 522. Paris, Hermann, 1964; 1 fasc. 21 cm.

Guyton de Morveau and Chemical affinity, by W. A. SMEATON, in *Ambix*, vol. XI, nº 2, 1963; 1 fasc. 24,5 cm.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur les opérateurs non linéaires monotones.* Note (*) de Mlle **Angela S. Downs** et M. **David E. Edmunds**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Browder [1] et Minty [2] ont étudié récemment des équations fonctionnelles non linéaires où se rencontrent des opérateurs monotones d'un espace de Banach dans son dual. Les opérateurs doivent satisfaire à quelques conditions de continuité, telles que demi-continuité, hémi-continuité, ou vague continuité; Kato [3] et Browder [4] ont examiné le rapport entre ces hypothèses de continuité, et ont démontré en particulier que tous les opérateurs hémi-continus et monotones localement bornés d'un espace de Banach dans son dual sont demi-continus. Kato [3] a prouvé également qu'il n'est pas nécessaire que les opérateurs soient localement bornés si l'espace de Banach est de dimension finie.

Les opérateurs monotones dans les espaces localement convexes ont été discutés en [5]; dans cette Note on considère les opérateurs monotones dans les espaces dénombrablement normés [6], et l'on donne des résultats semblables à ceux de [3] et de [4]. En particulier, on démontre qu'il n'est pas nécessaire que les opérateurs soient localement bornés si l'on considère seulement une classe d'espaces parfaits et dénombrablement normés.

Soit Φ un espace dénombrablement normé et complet (réel ou complexe), avec une famille dénombrable de normes $\{\|.\|_n\}$ $(n = 1, 2, 3, \ldots)$ telle que pour tout $\varphi \in \Phi$, $\|\varphi\|_n \leq \|\varphi\|_{n+1}$ $(n = 1, 2, 3, \ldots)$. Soit Φ^* le dual de Φ, et soit (f, φ) la valeur de $f \in \Phi^*$ à $\varphi \in \Phi$. Puisque Φ est tonnelé, les notions d'ensemble fortement borné et d'ensemble faiblement borné sont identiques dans Φ^*; on parlera alors de parties bornées de Φ^* sans préciser. Soit G une application, de domaine $\mathcal{D} \subset \Phi$, et à valeurs dans Φ^*. On aura besoin des définitions suivantes [(3), (4)] :

(i) On dit que G est *monotone* si $\operatorname{Re}\,(G\varphi - G\psi, \varphi - \psi) \geq 0$ pour tout $\varphi, \psi \in \mathcal{D}$.

(ii) On dit que G est *demi-continue* si $\varphi_n \in \mathcal{D} (n = 1, 2, 3, \ldots)$, $\varphi \in \mathcal{D}$, et $\varphi_n \to \varphi$ signifient que $G\varphi_n \to G\varphi$ faiblement.

(iii) On dit que G est *hémi-continue* si $\varphi \in \mathcal{D}$, $\psi \in \Phi$ et $\varphi + t_n\psi \in \mathcal{D}$ $(n = 1, 2, 3, \ldots)$, où $\{t_n\}$ est une suite de nombres positifs qui converge vers zéro, signifient que $G(\varphi + t_n\psi) \to G\varphi$ faiblement.

(iv) On dit que G est *vaguement continue* si $\varphi \in \mathcal{D}$, $\psi \in \Phi$, et $\varphi + t\psi \in \mathcal{D}$ pour $0 < t < t_0$ pour quelque $t_0 > 0$ signifient qu'il y a une suite $\{t_n\}$ de nombres positifs (qui converge vers zéro) telle que $G(\varphi + t_n\psi) \to G\varphi$ faiblement.

(v) On dit que G est *localement bornée* si $\varphi_n \in \mathcal{D}$ $(n = 1, 2, 3, \ldots)$, $\varphi \in \mathcal{D}$, $\varphi_n \to \varphi$, signifient que $\{G\varphi_n\}$ est bornée dans Φ^*.

(vi) On dit que $\mathcal{D}$ est *quasidense* si pour tout $\varphi \in \mathcal{D}$ il y a une partie dense M_φ de Φ telle que si $\psi \in M_\varphi$, il y a un nombre positif t_0 (qui dépend de ψ), avec $\varphi + t\psi \in \mathcal{D}$ pour $0 < t < t_0$.

THÉORÈME 1. — *Soit* G *monotone, localement bornée et vaguement continue, et soit* $\mathcal{D}$ *quasidense. Alors* G *est demi-continue.*

La démonstration est précisement la même que celle du théorème 3 de [4], et en effet le théorème est vrai si Φ est n'importe quel espace tonnelé.

COROLLAIRE. — *Soit* G *monotone de domaine* $\mathcal{D}$ *quasidense. Pour que* G *soit demi-continue, il faut et il suffit que* G *soit hémi-continue et localement bornée.*

Soit Φ_p le complété de Φ muni de la norme $\|.\|_p$, et soit Φ_p^* le dual de Φ_p. On dit que Φ est du type P si :

(i) Φ est parfait (c'est-à-dire tout ensemble borné est relativement compact);

(ii) pour qu'une suite $\{f_n\}$ d'éléments de Φ^* converge (fortement ou faiblement) dans Φ^*, il faut et il suffit qu'il y ait un entier positif p tel que $f_n \in \Phi_p^*$ pour tout n et que $\{f_n\}$ converge dans la topologie normée de Φ_p^*.

Des conditions suffisantes pour que Φ soit du type P sont données dans [6].

THÉORÈME 2. — *Soit* Φ *du type* P, *et soit* G *monotone et vaguement continue de domaine* $\mathcal{D}$ *quasidense, avec* $M_\varphi = \Phi$ *pour tout* $\varphi \in \mathcal{D}$; *soit* Φ^* *muni de la topologie forte. Alors* G *est continue.*

Démonstration. — Puisque les propriétés de continuité et de demi-continuité sont équivalentes quant Φ est parfait, il suffit, par le théorème 1, de démontrer que G soit localement bornée. Supposons que G ne soit pas localement bornée. En ce cas, il y a une suite $\{\varphi_n\}$, $\varphi_n \in \mathcal{D}$, et $\varphi \in \mathcal{D}$, telle que $\varphi_n \to \varphi$ mais $\{G\varphi_n\}$ n'est pas bornée dans Φ^*. Alors, ou

(i) il n'y a pas d'entier p tel que $G\varphi_n \in \Phi_p^*$ pour tout n,

ou

(ii) il y a un entier p tel que $G\varphi_n \in \Phi_p^*$ pour tout n, mais pour tout entier $m \geq 0$, $\{\|G\varphi_n\|_{p+m}\}$ n'est pas bornée.

Supposons que (i) soit vrai; alors, étant donné $n > 0$, il y a un entier $N_n > 0$ tel que $G\varphi_n \in \Phi_{N_n}^*$, avec $N_n < N_{n+1}$. Choisissons $\psi \in \Phi$; alors $\varphi + t\psi \in \mathcal{D}$ si $t > 0$ assez petit. Pour $n > 0$, mettons

$$s_n = n \max\{1, \|G\varphi_n\|_{N_n}\} \max\{1, \|\varphi_n - \varphi\|_{N_n}\}.$$

Puisque G est monotone,

$$0 \leq s_n^{-1} \operatorname{Re}(G\varphi_n - G(\varphi + t\psi), \varphi_n - \varphi - t\psi).$$

$G(\varphi + t\psi) \in \Phi_q^*$ pour quelque $q > 0$; donc

$$s_n^{-1} |(G(\varphi + t\psi), \varphi_n - \varphi - t\psi)| \leq s_n^{-1} \| G(\varphi + t\psi) \|_q \| \varphi_n - \varphi - t\psi \|_q \to 0$$

lorsque $n \to \infty$. Aussi,

$$s_n^{-1} |(G\varphi_n, \varphi_n - \varphi)| \leq s_n^{-1} \| G\varphi_n \|_{N_n} \| \varphi_n - \varphi \|_{N_n} \to 0 \qquad \text{lorsque } n \to \infty.$$

Il s'ensuit que

$$\liminf_{n \to \infty} \operatorname{Re} (s_n^{-1} G\varphi_n, -\psi) \geq 0,$$

et ainsi $\lim_{n \to \infty} (s_n^{-1} G\varphi_n, \psi) = 0$. Il résulte que $s_n^{-1} G\varphi_n \to 0$ faiblement, et donc $\{s_n^{-1} G\varphi_n\}$ est bornée, ce qui donne une contradiction.

Supposons que (ii) soit vrai. Donc on peut extraire une suite $\{\psi_n\}$ de la suite $\{\varphi_n\}$, telle que $\| G\psi_n \|_{p+n} \to \infty$ lorsque $n \to \infty$, et de la suite $\{\psi_n\}$ on peut extraire une suite $\{\psi_{N_n}\}$ telle que $\| \psi_{N_n} - \varphi \|_{p+n} < 1/n$, $n = 1, 2, \ldots$. Mettons $t_n = \| G\psi_{N_n} \|_{p+n}$. Évidemment $t_n \geq \| G\psi_{N_n} \|_{p+N_n} \to \infty$ lorsque $n \to \infty$. Pour tout entier $n > 0$,

$$0 \leq t_n^{-1} \operatorname{Re} (G\psi_{N_n} - G(\varphi + t\psi), \psi_{N_n} - \varphi - t\psi),$$

où $\psi \in \Phi$, et $\varphi + t\psi \in \omega$ si $t > 0$ assez petit,

$$t_n^{-1} |(G\psi_{N_n}, \psi_{N_n} - \varphi)| \leq t_n^{-1} \| G\psi_{N_n} \|_{p+n} \| \psi_{N_n} - \varphi \|_{p+n} < \frac{1}{n} \to 0$$

lorsque $n \to \infty$. Donc $t_n^{-1} G\psi_{N_n} \to 0$ faiblement. Mais quel que soit l'entier $m \geq 0$,

$$\| t_n^{-1} G\psi_{N_n} \|_{p+m} \geq \| t_n^{-1} G\psi_{N_n} \|_{p+n} = 1,$$

pour tout entier $n \geq m$. Donc $\{t_n^{-1} G\psi_{N_n}\}$ ne peut pas converger vers zéro, et l'on a une contradiction. Cela termine la démonstration.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) F. E. Browder, *Duke Math. J.*, 30, 1963, p. 557; *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 50, 1963, p. 31, 592 et 794; *Bull. Amer. Math. Soc.*, 69, 1963, p. 858 et 862.

(2) G. J. Minty, *Duke Math. J.*, 29, 1962, p. 341; *Bull. Amer. Math. Soc.*, 69, 1963, p. 691; *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 50, 1963, p. 1038.

(3) T. Kato, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 70, 1964, p. 548.

(4) F. E. Browder, *Ibid.*, 70, 1964, p. 551.

(5) *Ibid.*, 70, 1964, p. 299.

(6) *Voir*, par exemple : I. M. Gelfand et G. E. Šilov, *Verallgemeinerte Funktionen (Distributionen)*, Berlin, 1962, t. 2.

(*Department of Pure Mathematics, University College, Cardiff, Grande-Bretagne.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Cas d'addition des applications monotones maximales dans un espace de Hilbert.* Note (*) de M. CHRISTIAN LESCARRET, présentée par M. Jean Leray.

1. DÉFINITIONS. — Soit H un espace de Hilbert réel où le produit scalaire sera noté $(.|.)$. Une application multivoque Φ de H dans lui-même, c'est-à-dire une loi associant à tout x de H une partie $\Phi(x)$ (éventuellement vide) de H est *monotone* au sens de G. J. Minty [1] si, quels que soient x et x' dans H, y dans $\Phi(x)$ et y' dans $\Phi(x')$ on a

$$(y'-y\,|\,x'-x) \geqq 0.$$

L'application est dite monotone *maximale* si elle n'admet pas de prolongement strict qui soit encore monotone; autrement dit, Φ_1 étant monotone, l'inclusion $\Phi(x) \subset \Phi_1(x)$ pour tout $x \in H$ implique $\Phi = \Phi_1$.

Dans toute la suite, lorsqu'on parlera d'application sans préciser, il s'agira d'application multivoque. Une application Φ telle que pour chaque $x \in H$, l'ensemble $\Phi(x)$ contient un élément et un seul sera dite *univoque*.

Soient Φ et Φ' deux applications monotones de H dans lui-même; on voit immédiatement que l'application *somme* $\Phi + \Phi'$, définie par

$$(\Phi + \Phi')(x) = \Phi(x) + \Phi'(x)$$

[ensemble des éléments $y + y'$ où $y \in \Phi(x)$ et $y' \in \Phi'(x)$: en particulier, cette somme est la partie vide de H si l'un des termes est $\emptyset$] est encore *monotone*.

2. UN THÉORÈME DE G. J. MINTY. — En général, la somme de deux applications monotones maximales n'est plus maximale. Contre-exemple : soient a_1 et a_2 deux éléments de H. Les applications

$$\Phi_i(x) = \begin{cases} \emptyset & \text{si } x \neq a_i \\ H & \text{si } x = a_i \end{cases} \qquad (i = 1, 2)$$

sont monotones maximales mais, si $a_1 \neq a_2$, leur somme n'est visiblement pas maximale : $(\Phi_1 + \Phi_2)(x) = \emptyset$, $\forall x \in H$.

L'objet de la présente Note est de donner un cas où la maximalité est conservée par addition.

Dans ce but, il est particulièrement utile de disposer d'une caractérisation des applications monotones maximales. Or G. J. Minty a démontré le théorème suivant [1] :

Si Φ est une application monotone maximale $(H \to H)$, *tout $z \in H$ se décompose d'une manière unique sous la forme*

$$(1) \qquad z = x + y, \qquad \text{avec} \quad y \in \Phi(x).$$

Les applications univoques $z \to x$ et $z \to y$ ainsi définies sont des contractions.

Remarquons que, réciproquement, si Φ est une application monotone de H dans H telle que pour tout $z \in H$ ait lieu la décomposition (1), alors Φ est monotone *maximale*.

En effet, soient $x_0 \in H$ et $y_0 \in H$ tels que : pour tout x dans H et y dans $\Phi(x)$, on ait

$$(2) \qquad (y - y_0 \mid x - x_0) \geqq 0.$$

On doit montrer que $y_0 \in \Phi(x_0)$. L'élément $x_0 + y_0$ possède, d'après l'hypothèse, une décomposition de G. J. Minty :

$$x_0 + y_0 = x_1 + y_1, \quad \text{avec} \quad y_1 \in \Phi(x_1).$$

En écrivant (2) avec $x = x_1$ et $y = y_1$, il vient

$$-\| x_1 - x_0 \|^2 \geqq 0.$$

Donc $x_1 = x_0$ et $y_0 = y_1 \in \Phi(x_1) = \Phi(x_0)$.

3. Lemme 1. — *Si* M : H → H *est une application monotone maximale quelconque et* φ : H → H *une application univoque monotone uniformément strictement contractante, alors l'application* M + φ *est monotone maximale.*

Démonstration. — L'hypothèse sur φ signifie qu'il existe $\rho \in]0, 1[$ tel que pour x et y dans H on a

$$\| \varphi(x) - \varphi(y) \| \leqq \rho \| x - y \|.$$

Soit z un point de H; à tout $u \in H$ faisons correspondre l'unique point $x = T(u)$ de la décomposition de G. J. Minty du point $z - \varphi(u)$ relative à M :

$$z - \varphi(u) = x + y, \quad \text{avec} \quad y \in M(x).$$

L'application T : H → H est *univoque* et uniformément strictement contractante, car si $x_i = T(u_i)$ $(i = 1, 2)$, on a

$$\| x_1 - x_2 \| \leqq \| \varphi(u_1) - \varphi(u_2) \| \leqq \rho \| u_1 - u_2 \|.$$

T possède donc un point fixe, soit $\tilde{u}$.

Alors

$$z - \varphi(\tilde{u}) = \tilde{u} + v, \quad \text{avec} \quad v \in M(\tilde{u}),$$

c'est-à-dire

$$z \in \tilde{u} + \varphi(\tilde{u}) + M(\tilde{u}).$$

Donc tout $z \in H$ possède une décomposition de G. J. Minty relativement à M + φ, ce qui prouve la maximalité de cette application monotone.

On en déduit alors le

Théorème 2. — *Si* M : H → H *est une application monotone maximale quelconque et* ψ : H → H *une application univoque monotone lipschitzienne d'ordre* 1, *alors* M + ψ *est monotone maximale.*

Démonstration. — L'hypothèse signifie l'existence d'un nombre $k > 0$ tel que

$$\forall x \in H,\ \forall y \in H:\ \|\psi(x) - \psi(y)\| \leq k \|x - y\|.$$

Pour tout $\lambda > k$, l'application $\varphi = \lambda^{-1}\psi$ est uniformément contractante. Comme, par ailleurs, on ne change pas le caractère monotone maximal d'une application en la multipliant par une constante *positive*, λ^{-1} M est encore monotone maximale; donc, d'après le lemme, il en est de même de $\lambda^{-1}\psi + \lambda^{-1}$ M et, par suite, aussi de $\psi +$ M.

Remarque. — L'hypothèse du théorème 2 implique que ψ est monotone maximale : appliquer le théorème avec $M(x) = \{0\}$ pour tout $x \in H$ (visiblement monotone maximale).

En fait, on peut montrer plus généralement que toute application univoque monotone continue de H fort dans H faible est monotone maximale. F. E. Browder (2) obtient la même conclusion sous des hypothèses encore plus faibles.

COROLLAIRE 3. — *Si* M : H → H *est une application monotone maximale quelconque et* L *un opérateur linéaire monotone continu dans* H, *alors* L + M *est monotone maximale.*

En effet, L est lipschitzienne d'ordre 1 et le théorème 2 s'applique.

4. GÉNÉRALISATION D'UN THÉORÈME DE G. STAMPACCHIA (3). — H est comme ci-dessus un espace de Hilbert réel. Avec J. J. Moreau (4), notons $\Gamma_0(H)$ l'ensemble des fonctions numériques sur H à valeurs dans $]-\infty, +\infty]$, non partout égales à $+\infty$, convexes, semi-continues inférieurement (il est équivalent à cet égard d'invoquer sur H la topologie forte ou la topologie faible). Par exemple, la *fonction indicatrice* d'un ensemble C :

$$\psi_C(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x \in C, \\ +\infty & \text{si } x \notin C, \end{cases}$$

appartient à $\Gamma_0(H)$ si, et seulement si, C est convexe fermé non vide.

D'autre part, cet auteur appelle *sous-gradient* (5) d'une fonction numérique h au point x_0 tout $v \in H$ tel que la fonction affine

$$x \to (x - x_0 | v) + h(x_0)$$

qui prend la même valeur que h au point x_0, minore h partout sur H. Il note $\partial h(x_0) \subset H$ l'ensemble (éventuellement vide) des sous-gradients de h au point x_0 et montre que *si* $h \in \Gamma_0(H)$, *l'application* ∂h *est monotone maximale* (6).

Ceci étant, soit b une forme bilinéaire réelle continue dans $H \times H$, *coercive* avec la constante $c > 0$:

$$\forall x \in H:\ b(x, x) \geq c \|x\|^2.$$

PROPOSITION 4. — *Pour chaque* $h \in \Gamma_0(H)$, *il existe* $u \in H$ *unique tel qu'on ait*

$$(3) \qquad h(u) + b(u, u - x) \leq h(x), \quad \forall x \in H.$$

Remarque I. — Comme $h \in \Gamma_0(H)$ n'est pas partout égale à $+\infty$, (3) implique en particulier que $h(u)$ est fini.

Remarque II. — Le théorème de G. Stampacchia correspond au cas $h = \psi_C - (f \mid .)$, où ψ_C est la fonction indicatrice d'un convexe fermé non vide C et f un élément de H.

Démonstration de la proposition 4. — En multipliant les deux membres de (3) par une constante positive convenable, on se ramène au cas $c = 1$. La forme bilinéaire b définit un opérateur linéaire continu B par

$$(4) \qquad (B(x) \mid y) = b(x, y) \quad \text{pour } x \text{ et } y \text{ dans H}.$$

Posons $B = L + I$, où I est l'opérateur identité de H.

L est alors un opérateur linéaire, continu, monotone puisque

$$\forall x \in H : \quad (L(x) \mid x) = (B(x) - x \mid x) = b(x, x) - \|x\|^2 \geq 0.$$

Le théorème revient à montrer qu'il existe $u \in H$ unique tel que la fonction numérique

$$x \to h(x) + (B(u) \mid x)$$

présente un minimum au point $x = u$.

En désignant par ∂h l'application $H \to H$ sous-gradient de h, la proposition 4 équivaut finalement à l'affirmation suivante : il existe $u \in H$ unique tel que

$$(5) \qquad 0 \in B(u) + \partial h(u) = u + L(u) + \partial h(u).$$

De fait, u est l'unique point correspondant à la décomposition de G. J. Minty de 0 relative à l'application $L + \partial h$, laquelle est monotone maximale en vertu du corollaire 3.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) G. J. MINTY, *Duke math. J.*, 29, 1962, p. 341-346.

(2) F. E. BROWDER, *Multi-valued monotone nonlinear mappings and duality mappings in Banach spaces*, à paraître.

(3) G. STAMPACCHIA, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4413.

(4) J. J. MOREAU, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5047.

(5) J. J. MOREAU, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4117.

(6) J. J. MOREAU, *Proximité et dualité dans un espace Hilbertien* (*Bull. Soc. math. Fr.*, 93, 1965, à paraître). La propriété a été étendue aux espaces de Banach quelconques par R. T. ROCKAFELLAR, *Characterization of the subdifferentials of convex functions* (à paraître dans *Pac. J. math.*).

(*Faculté des Sciences, Chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Une dynamique des écoulements de filtration semblable à celle de l'hélium liquide* II. Note de M. **Pierre Guelin**, transmise par M. Henri Villat.

Les lois usuelles des écoulements en milieux poreux sont d'origine empirique. Les méthodes de la thermodynamique des processus irréversibles fournissent un moyen d'étude théorique de ces phénomènes complexes. Ces méthodes conduisent à une dynamique des milieux poreux analogues à celle des l'hélium liquide II et justifiant *a posteriori*, entre autres lois, celle empirique de Darcy.

1. Pour alléger la présentation et l'adapter au but particulier poursuivi ici, la description du système matériel de φ fluides $\Phi_\alpha (\alpha = 1, \ldots, \varphi)$ à n_α constituants [1] $\Phi_{\alpha\gamma} (\gamma = 1, \ldots, n_\alpha)$ est envisagée du seul point de vue impulsionnel, dans un espace proprement euclidien de tenseur fondamental δ^{ij}, en l'absence de viscosité volumique et rotationnelle, de source d'énergie cinétique de diffusion, de processus de relaxation, de réactions chimiques, de polarisation électromagnétique, de rayonnement. La température absolue, introduite avec la formule de Gibbs, est supposée commune aux fluides. La définition des notions de fluide et de constituants est celle de [1] et [2].

On considère une source entropique du type de Mazur-Prigogine :

$$(1)\quad \tau(S) = -\mathcal{Q}^i \left[\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x^i} \right] + \Sigma_\alpha \lambda^i_\alpha \left[\frac{V^i_\alpha}{T} \right] + \Sigma_{\alpha\gamma} \rho_{\alpha\gamma} \Delta^i_{\alpha\gamma} \left[\frac{1}{T} \left\{ F^i_{\alpha\gamma} + \mathcal{F}^i_{\alpha\gamma} - \left(\frac{\partial \mu_{\alpha\gamma}}{\partial x^i} \right)_T \right\} \right] + \Sigma \left(\overset{0}{P}{}^{ij}_\alpha - P^{ij}_\alpha \right) \left[\frac{1}{T} \frac{\partial V^i_\alpha}{\partial x^j} \right] \geq 0,$$

où S est l'entropie; $\tau(S)$ la production d'entropie par unité de volume et de temps t; $x^i (i = 1, 2, 3)$ les coordonnées spatiales; T la température absolue; V^i_α les composantes de la vitesse barycentrique du fluide Φ_α; $\Delta^i_{\alpha\gamma}$ les composantes du vecteur de diffusion du constituant $\Phi_{\alpha\gamma}$ relativement au mouvement barycentrique de Φ_α; $\overline{F}_{\alpha\gamma}$ la somme des champs de forces extérieures non électromagnétiques et $\overline{\mathcal{F}}_{\alpha\gamma}$ la force de Lorentz agissant sur l'unité de masse du constituant $\Phi_{\alpha\gamma}$ du fluide Φ_α; $\mu_{\alpha\gamma}$ le potentiel chimique par unité de masse de $\Phi_{\alpha\gamma}$; $\overset{0}{P}{}^{ij}_\alpha$ le tenseur des tensions de l'état d'équilibre réversible; P^{ij}_α le tenseur des tensions de l'évolution irréversible; $\overline{\mathcal{Q}}$ le flux calorifique; $\overline{\lambda}_\alpha$ la source d'impulsion due aux échanges de quantité de mouvement entre fluides.

Les sommations relativement à α ainsi que le terme de frottement $\Sigma_\alpha (\overline{\lambda}_\alpha . \overline{V}_\alpha)/T$ sont caractéristiques de la thermohydrodynamique de Mazur et Prigogine. Imposée par la distinction entre fluide et constituant, une telle formulation constitue une extension des expressions classiques de $\tau(S)$.

Compte tenu des développements envisagés pour des travaux ultérieurs on a introduit ici le tenseur $\overset{0}{P}{}^{ij}_\alpha$ au lieu du tenseur sphérique

habituel $\overset{0}{p}_\alpha \delta^{ij}$ ainsi que la force de Lorentz $\mathcal{F}_{\alpha\gamma}$ dont la prise en compte n'était pas nécessaire dans les travaux de Mazur et Prigogine au sujet de l'hélium liquide II.

Aux flux et forces généralisées introduits par l'identification

$$\tau(S) \equiv \overline{J}^q \overline{X}^q + \Sigma_\alpha \overline{J}^f_\alpha \overline{X}^f_\alpha + \Sigma_{\alpha\gamma} \overline{J}^d \overline{X}^d + \Sigma_\alpha \overline{\overline{J}}^t_\alpha \overline{\overline{X}}^t_\alpha \tag{2}$$

sont associées les linéarisations phénoménologiques :

$$J^a - \Sigma_b \operatorname{Lab} X^b = 0, \tag{3}$$

où a, $b \equiv q$, f, d, t sont les indices relatifs aux phénomènes thermiques, de frottement, de diffusion et de tension.

La matrice phénoménologique Lab est symétrique (réciprocité de Onsager), de rang $N = 1 + 2\varphi + \Sigma_\alpha n_\alpha$ et comporte au plus $(1/2)\,N(N+1)$ coefficients phénoménologiques non nuls dont $1/2\,(1+\varphi+\Sigma_\alpha n_\alpha)(2+\varphi+\Sigma_\alpha n_\alpha)$ sont des tenseurs du second ordre, $\varphi(1+\varphi+\Sigma_\alpha n_\alpha)$ des tenseurs de troisième ordre, $(1/2)\,\varphi(1+\varphi)$ des tenseurs du quatrième ordre.

Mis sous forme d'une équation de mouvement, le bilan d'évolution de la quantité de mouvement

$$\rho_\alpha \frac{dV^i_\alpha}{dt} = \rho_\alpha\left(F^i_\alpha + \Sigma_\gamma \frac{\rho_{\alpha\gamma}}{\rho_\alpha} \mathcal{F}^i_{\alpha\gamma}\right) + \lambda^i_\alpha - \frac{\partial \rho^{ij}_\alpha}{\partial x^j}; \qquad \Sigma_\alpha \overline{\lambda}_\alpha = 0 \tag{4}$$

peut être semi-explicité grâce à (3), puis complètement explicité grâce à (1) et (2). On adjoint les équations de diffusion. Il vient, sous forme semi-explicite,

$$\rho_\alpha \frac{dV^i_\alpha}{dt} = \rho_\alpha\left(F^i_\alpha + \Sigma_\gamma \frac{\rho_{\alpha\gamma}}{\rho_\alpha} \mathcal{F}^i_{\alpha\gamma}\right) - \frac{\partial \overset{0}{P}{}^{ij}}{\partial x^j} + \Sigma^i_a \operatorname{Laf}_\alpha X^a_\alpha + \Sigma^i_a \frac{\partial \operatorname{Lat}_\alpha X^\alpha}{\partial x^j}, \tag{5 a}$$

$$\rho_{\alpha\gamma} \Delta^i_{\alpha\gamma} = \Sigma^i_a \operatorname{Lad}_{\alpha\gamma} X^a; \qquad \Sigma_\alpha \rho_{\alpha\gamma} \overline{\Delta}_{\alpha\gamma} = \Sigma_\alpha \overline{\lambda}_\alpha = 0. \tag{5 b}$$

Ces équations déterminent le comportement hydrodynamique du système matériel. En l'absence de réactions chimiques elles étendent les équations thermohydrodynamiques de Mazur-Prigogine aux systèmes anisotropes et hétérogènes de fluides élastiques lorsqu'est présent dans l'espace de configuration un champ électromagnétique non polarisé.

2. On considère à présent un système matériel isotrope homogène de deux fluides non élastiques monoconstitués. En l'absence de champ électromagnétique on montre facilement [2] que (5 a) se réduit à

$$\begin{aligned}\rho_\alpha \frac{d\overline{V}_\alpha}{dt} = \rho_\alpha \overline{F} - \frac{\rho_\alpha}{\rho} \overline{\operatorname{grad}}\, p - \frac{\rho_{\alpha'}\rho_{\alpha''}}{\rho} (s_{\alpha'} - s_{\alpha''})\, \overline{\operatorname{grad}}\, T \\ \mp (\overline{V}_{\alpha'} - \overline{V}_{\alpha''})\,\zeta + \eta_\alpha\left(\overline{\Delta_2 V_\alpha} + \frac{1}{3}\overline{\operatorname{grad}}\operatorname{div} V_\alpha\right);\end{aligned} \tag{6}$$

$$\alpha = 1, 2; \qquad \alpha' = 1; \qquad \alpha'' = 2,$$

où p est la pression totale somme des pressions partielles p_1 et p_2 des fluides Φ_1 et Φ_2; s l'entropie par unité de masse; ρ la densité; ζ la fonctionnelle de frottement introduite en [2]. Les équations (6) sont les équations

du module des deux fluides, dues à Prigogine-Mazur, étendant celle de Gorter et où l'on a annulé la vitesse de réaction chimique.

Figeons le fluide Φ_2 qui sera ici un milieu poreux et jouera le rôle du fluide normal de l'hélium II au-dessus du point λ. La dynamique du fluide Φ_1 équivalent au superfluide He^{4}S est une dynamique de filtration décrite par

$$(7)\qquad \rho_1 \frac{d\overline{V}_1}{dt} = \rho_1 \overline{F} - \frac{\rho_1}{\rho} \overline{\text{grad}}\, p - K_T \overline{\text{grad}}\, T - K f \overline{V} + \eta\left(\overline{\Delta_2 V} + \frac{1}{3}\overline{\text{grad}}\,\text{div}\, V\right),$$

équation identique à celle de Mokadam (³) étendant la linéarisation en régime permanent dite de Darcy.

3. Outre les remarques explicitées par Mokadam au sujet de (7), notons que si le fluide Φ_1 est incompressible et si $\overline{F}$ est lamellaire de potentiel $-gU$,

$$(8)\qquad \begin{cases} \Delta_2 H + \beta \Delta_2 T = 0 & \left(\beta = \dfrac{K_T}{\rho_1 g}\right); \\ \rho_1 \dfrac{d\overline{V}_1}{dt} = -\rho_1 g(\overline{\text{grad}}\, H + \beta\, \overline{\text{grad}}\, T) - K f \overline{V}_1 - \eta\, \overline{\text{rot}}\, \text{rot}\, V_1, \end{cases}$$

où H est la charge piézométrique $U + p/\rho g$.

— En pratique, il est souvent légitime de négliger, avec Darcy, les effets thermique et inertiel. Par contre, aux points singuliers du champ (arêtes de parois étanches par exemple), l'effet viscorotationnel n'est pas négligeable *a priori*.

— De même qu'en dynamique de l'hélium II un gradient de température peut compenser, à l'équilibre, un gradient de pression.

— Si les charges et températures sont connues expérimentalement en tous points du champ, les vitesses (et débits associés) sont, en régime permanent, solutions d'une équation de Navier :

$$(9)\qquad \Delta_2 \overline{V} + a^2\, \overline{\text{grad}}\, \text{div}\, V + b^2 \overline{V} = \left(\frac{\eta}{\rho_1 g}\right) \text{grad}\, H_T,$$

où, d'après (7) :

$$a^2 = \frac{1}{3}, \qquad b^2 = \frac{K f}{\eta}, \qquad H_T = H + \beta T$$

(charge thermopiézométrique).

— Dans le cas anisotrope la dynamique linéarisée étendant celle de Darcy peut être définie par l'équation

$$(10)\qquad \overline{V} = \overline{\overline{K}}_H(\overline{\text{grad}}\, H + \beta\, \overline{\text{grad}}\, T) + \overline{\overline{K}}_V \frac{\partial V}{\partial t},$$

où, en vertu du principe de Curie, le tenseur de perméabilité $\overline{\overline{K}}_H$ est symétrique du seul fait de l'absence de forces axiales.

(¹) P. Mazur et I. Prigogine, *Physica*, 17, 1951, p. 680-693.
(²) I. Prigogine et P. Mazur, *Physica*, 17, 1951, p. 661-679.
(³) R. G. Mokadam, *Trans. A. S. M. E.*, juin 1961, p. 212.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides de Grenoble*
et *Centre de Recherches et d'Essais de Chatou É. D. F.*,
44, *avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Calcul du rendement de mélange lors de la séparation d'un mélange binaire par diffusion gazeuse.* Note (*) de

M. **Michel Coantic**, transmise par M. Maurice Roy.

Définition du rendement de mélange local. Équation générale et répartition des titres. Méthodes de calcul du rendement pour les faibles et pour les fortes valeurs de la vitesse d'aspiration.

1. *Introduction.* — Soit un mélange de deux gaz de masses molaires M_1, $M_2 > M_1$; de concentrations molaires (nombres de moles par unité de volume) C_1, C_2 ; de vitesses macroscopiques $\underline{V}_1$, $\underline{V}_2$. Sa concentration totale est $C = C_1 + C_2$, sa vitesse macroscopique molaire $\underline{V}^* = (C_1 \underline{V}_1 + C_2 \underline{V}_2)/C$, son titre molaire en gaz léger $N = C_1/C$. Il s'écoule à l'intérieur et au travers de la paroi poreuse d'une tubulure supposée ici cylindrique et de section circulaire, l'écoulement étant supposé de révolution et sans rota-

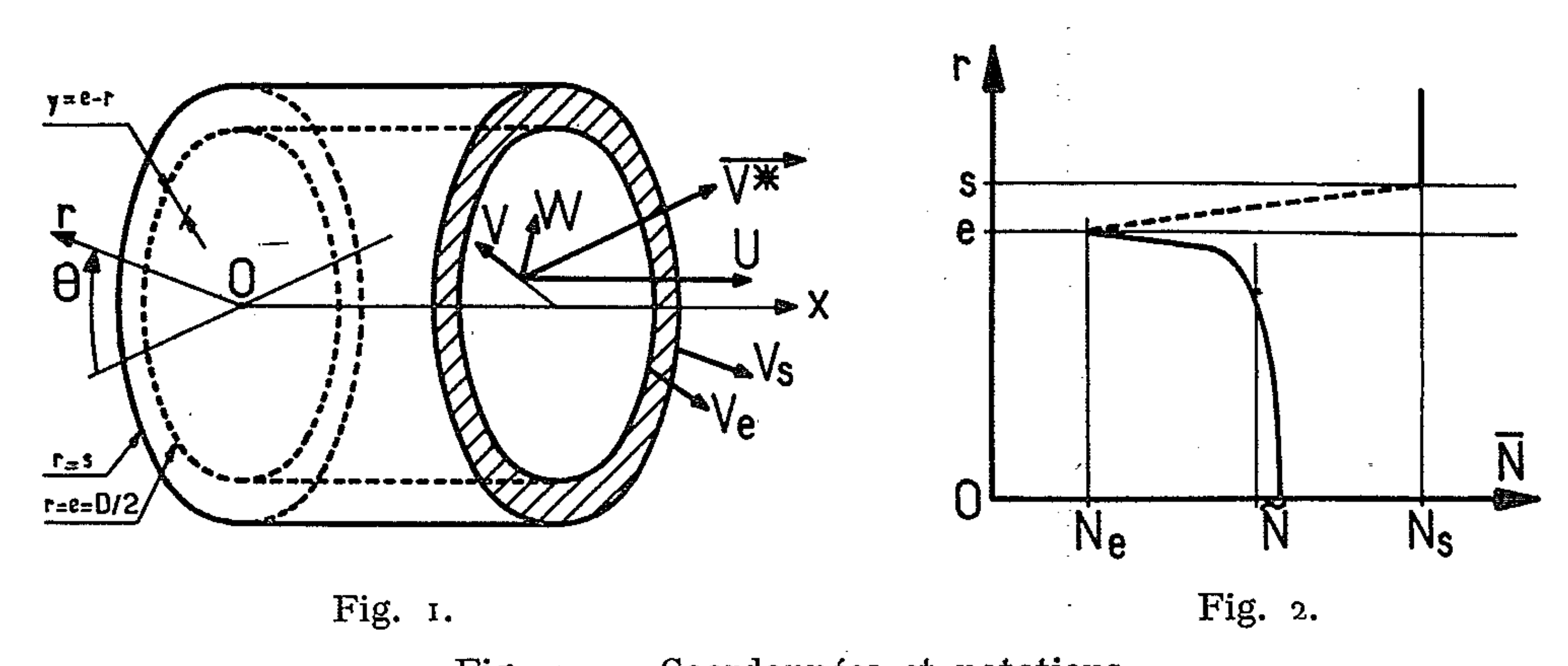


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Coordonnées et notations.

Fig. 2. — Profil des titres dans une section.

tion d'ensemble (voir *fig.* 1). Dans toute section, d'abscisse x, le « titre moyen de débit » est

$$\tilde{N} = \frac{\int_0^e NCU_1 r\, dr}{\int_0^e CU r\, dr}.$$

On sait ([1]) que divers facteurs réduisent le rendement de la séparation. En particulier, le prélèvement sélectif à la paroi du gaz léger crée dans toute section une répartition du titre (voir *fig.* 2) telle que $N_e < \tilde{N}$ et que le flux sélectif se trouve compensé par l'apport dû à la diffusion dans le mélange (on admet dans cette Note que $N = N_s$ pour $r \geq s$). Cet effet,

qui est celui que nous étudions ici, est caractérisé par le *rendement de mélange local*

$$Z = \frac{N_s - \tilde{N}}{N_s - N_e}. \qquad (1)$$

2. *Équation générale pour* Z. — La conservation des flux molaires total et du gaz léger à travers la paroi poreuse s'écrit ([2])

$$C_e V_e 2\pi e\, dx = C_s V_s 2\pi s\, dx; \qquad (2)$$

$$\left\{ C_e V_e N_e - C_e \mathcal{D}_{12} \left(\frac{\partial N}{\partial r} \right)_e \right\} 2\pi e\, dx = C_s V_s N_s 2\pi s\, ax. \qquad (3)$$

De (1), (2) et (3), nous tirons l'équation générale donnant Z,

$$Z = 1 - V_e \frac{\tilde{N} - N_e}{- \mathcal{D}_{12} \left(\frac{\partial N}{\partial r} \right)_e}. \qquad (4)$$

L'équation (4) ne fait appel à aucune hypothèse particulière et généralise au cas d'un mélange quelconque la formule donnée dans ([3]), étant bien entendu que les différents facteurs doivent être évalués localement.

3. *Équations régissant la distribution de* N. — N_s ne figurant plus dans (4), on peut calculer Z à partir de la distribution des titres *à l'intérieur* de la tubulure poreuse. L'équation générale instantanée régissant cette distribution est ([2])

$$\frac{\partial CN}{\partial t} + \operatorname{div}(CN\underline{V}^*) = \operatorname{div}(C \mathcal{D}_{12} \underline{\operatorname{grad} N}). \qquad (5)$$

Dans une opération de diffusion gazeuse, la concentration molaire totale varie d'ordinaire assez peu pour que C puisse être éliminé de (5). Nous obtenons alors ici, *dans le cas d'un écoulement turbulent*, et avec les notations courantes,

$$\frac{\partial}{\partial x} \overline{N}.\overline{U} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \overline{N}.\overline{V} = \mathcal{D}_{12} \left(\frac{\partial^2 \overline{N}}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial \overline{N}}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \overline{n'u'} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \overline{n'v'}. \qquad (6)$$

De plus, la vitesse macroscopique molaire peut être confondue avec la vitesse macroscopique massique usuelle (l'écart relatif reste inférieur à $1/4 \sqrt{M_1/M_2} \left[\sqrt{M_2/M_1} - 1 \right] \left[(M_2/M_1) - 1 \right]$, qui est très faible pour un mélange isotopique) qui obéit à l'équation

$$\frac{\partial}{\partial x} \overline{U}.\overline{U} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \overline{U}.\overline{V} = - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\overline{p}}{\rho} + \nu \left(\frac{\partial^2 \overline{U}}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial \overline{U}}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \overline{u'u'} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \overline{u'v'}. \qquad (7)$$

Avec les approximations et les notations courantes, (6) et (7) se ramènent à

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\overline{U}.\overline{U} + \frac{\overline{p}}{\rho} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \left\{ (\nu + \nu') \frac{\partial \overline{U}}{\partial r} - \overline{U}.\overline{V} \right\}; \qquad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} (\overline{N}.\overline{U}) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \left\{ \left(\frac{\nu}{S_c} + \frac{\nu'}{S'_c} \right) \frac{\partial \overline{N}}{\partial r} - \overline{N}.\overline{V} \right\}. \qquad (9)$$

4. *Intégration des équations.* — Les données expérimentales indiquées dans [([5]) à ([8])] et portées dans l'équation (8) permettent de calculer ν'. L'analogie de Reynolds ([4]) fournissant une hypothèse sur S'_c, on peut en principe intégrer (9), mais le calcul sera long et les résultats peu précis. Une autre méthode est donc à rechercher.

5. *Emploi du nombre de Sherwood.* — La connaissance complète de la répartition de N n'est pas indispensable au calcul de Z, car on peut écrire

$$Z = 1 - V_e \frac{D}{\mathcal{D}_{12}\mathrm{Sh}} = 1 - \frac{\mathrm{ARS}_c}{\mathrm{Sh}}, \tag{10}$$

où $S_c = \nu/\mathcal{D}_{12}$ est le nombre de Schmidt;

$R = D\tilde{U}/\nu$, le nombre de Reynolds basé sur $\tilde{U} = (2/e^2)\int_0^e \overline{U} r\, dr$;

$A = V_e/\tilde{U}$, le taux d'aspiration;

$\mathrm{Sh} = \left[[-\mathcal{D}_{12}(\partial N/\partial r)_e]/(\tilde{N} - N_e)\right](D/\mathcal{D}_{12})$, le nombre de Sherwood.

Il suffit donc de connaître Sh. Pour V_e très faible, on peut utiliser la formule classique semi-empirique de Gilliland :

$$\mathrm{Sh} = 0{,}023\, R^{0,83} S_c^{0,44}. \tag{11}$$

6. *Correction pour tenir compte de l'aspiration.* — Dès que l'aspiration croît, elle influe de manière appréciable sur les transferts, et il faut corriger (11).

6.1. La théorie du film généralisée aux écoulements turbulents donne les corrections pour les transferts de matière et de quantité de mouvement. En négligeant, comme il est d'usage de le faire, les premiers membres, la courbure et la variation de $\overline{V}$ dans (8) et (9), on obtient pour les profils de vitesse et de titre :

$$1 - \frac{V_e}{-\nu\left(\dfrac{\partial \overline{U}}{\partial y}\right)_e}\overline{U} = e^{V_e\int_0^y \frac{dy}{\nu+\nu'}}; \tag{12}$$

$$1 - \frac{V_e}{-\dfrac{\nu}{S_c}\left(\dfrac{\partial \overline{N}}{\partial y}\right)_e}(\overline{N} - N_e) = e^{V_e\int_0^y \frac{dy}{\frac{\nu}{S_c}+\frac{\nu'}{S'_c}}}, \tag{13}$$

soit, en introduisant les « épaisseurs de film » δ_u et δ_n et les valeurs $Cf^\cdot$ et $\mathrm{Sh}^\cdot$ de Cf et Sh pour V_e forte

$$1 - \frac{V_e}{\tilde{U}}\frac{2}{Cf^\cdot} = e^{V_e\int_0^{\delta_u} \frac{dy}{\nu+\nu'}}, \tag{14}$$

$$1 - \frac{V_e}{\tilde{U}}\frac{\mathrm{RS}_c}{\mathrm{Sh}^\cdot} = e^{V_e\int_0^{\delta_n} \frac{dy}{\frac{\nu}{S_c}+\frac{\nu'}{S'_c}}}. \tag{15}$$

En supposant enfin que les intégrales ne dépendent pas de V_c, on obtient les formules de correction

$$\frac{Cf^{\cdot}}{Cf} = \frac{A\frac{2}{Cf}}{1 - e^{-A\frac{2}{Cf}}}; \tag{16}$$

$$\frac{Sh^{\cdot}}{Sh} = \frac{A\frac{RS_c}{Sh}}{1 - e^{-A\frac{RS_c}{Sh}}}. \tag{17}$$

6.2. La théorie du film simplifie à l'excès le phénomène physique, mais montre bien que $Sh^{\cdot}/Sh$ est vraisemblablement la même fonction de $A(RS_c/Sh)$ que $Cf^{\cdot}/Cf$ de $A\,(2/Cf)$.

Des expériences ont été effectuées sur une plaque plane et dans un tube poreux [(5) à (8)] en vue de déterminer cette fonction. En utilisant les

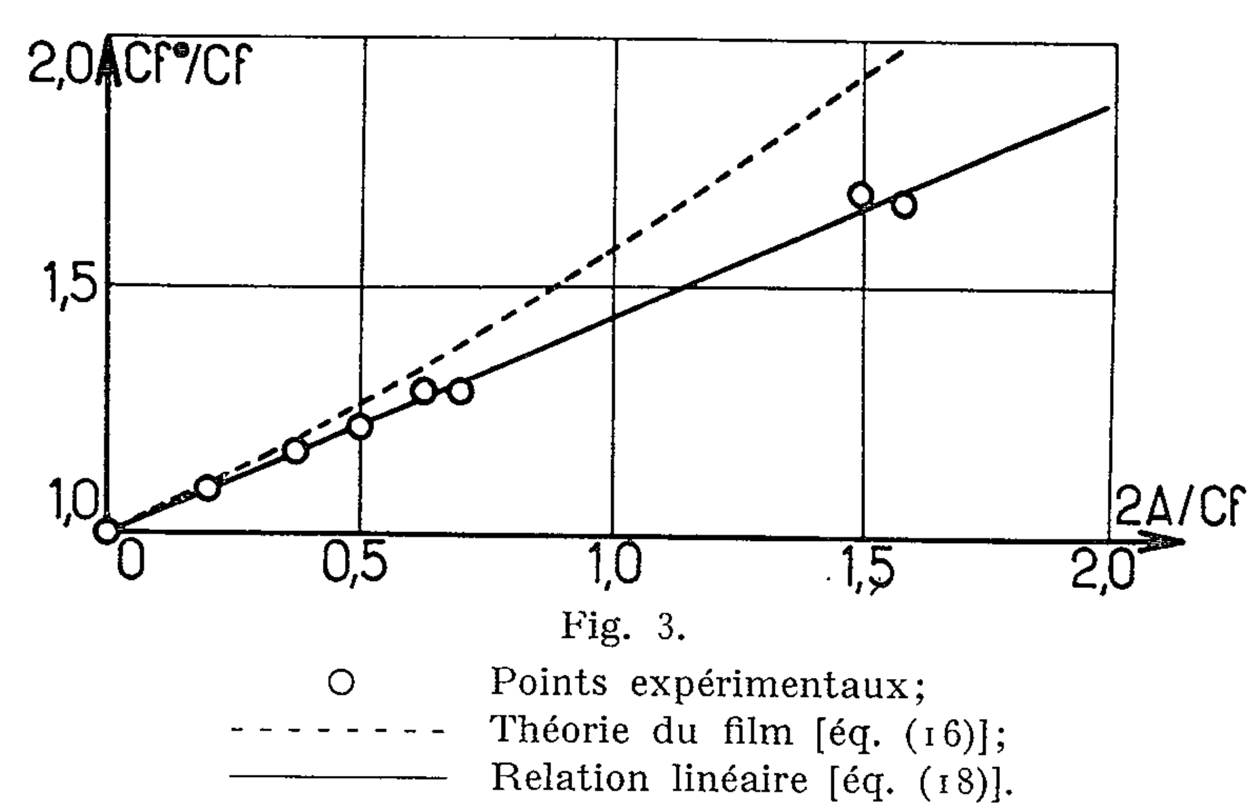


Fig. 3.

O Points expérimentaux;
- - - - - - - - Théorie du film [éq. (16)];
———— Relation linéaire [éq. (18)].

résultats obtenus sur la plaque (*fig.* 3) on obtient, pour les faibles A, de préférence à (16) :

$$\frac{Cf^{\cdot}}{Cf} = 1 + 0{,}44\,A\frac{2}{Cf}. \tag{18}$$

A partir de (10) (11) et (18), on obtient enfin la formule du rendement de mélange local pour les fortes aspirations :

$$Z = 1 - \frac{ARS_c}{0{,}023\,R^{0,83}S_c^{0,44} + 0{,}44\,ARS_c}. \tag{19}$$

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) D. Massignon, *J. Chim. Phys.* 1963, p. 267.

(2) R. Bird, W. Stewart et E. Lightfoot, *Transport phenomena*, Wiley, New York, 1960.

(3) G. Mordchelles-Régnier, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2931.

(4) J. Kestin et P. Richardson, *Colloque International de Mécanique de la Turbulence*, Marseille, 1962.

(5) A. Favre, R. Dumas et E. Verollet, *Xe Congrès International de Mécanique appliquée*, Stresa, 1960.

(6) H. Burnage, *Thèse de 3e cycle, Aérodynamique*, Marseille, 1960.

(7) R. Aureille, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Marseille, 1963.

(8) M. Bourgarel, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Marseille, 1963.

(*Institut de Mécanique statistique de la Turbulence,*
12, *avenue du Général-Leclerc, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

AÉROTHERMIQUE. — *Célérité du son dans de l'argon ionisé en équilibre.* Note (*) de M. **Andrzej Lasek**, présentée par M. Henri Moureu.

D'après [1], la célérité du son, a_i, dans un gaz ionisé en équilibre thermodynamique à la température T, peut être calculée à l'aide de la formule

$$a_i^2 = \gamma_i r \mathrm{T}, \tag{1}$$

$r = \mathrm{R}/\mathrm{M}$, R étant la constante des gaz et M la masse moléculaire.

Si l'on désigne la pression, la masse volumique et l'entropie spécifique respectivement par p, ρ et S, la formule (1) peut encore s'écrire

$$\gamma_i = \mathrm{Z}\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \rho}\right)_{\mathrm{S}}. \tag{2}$$

Le facteur de compressibilité Z s'écrit

$$\mathrm{Z} = \frac{p}{\rho r \mathrm{T}},$$

et l'on a, en outre,

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \rho}\right)_{\mathrm{S}} = \frac{\gamma}{1 + \left(\frac{\partial \ln \mathrm{Z}}{\partial \ln \mathrm{T}}\right)_p \left[1 - \left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{H}}\right)_{\mathrm{T}}\right]}, \tag{3}$$

avec γ, rapport des chaleurs spécifiques; U, énergie interne; H, enthalpie.

Même en utilisant un modèle simplifié d'ionisation, il est difficile d'écrire de manière explicite les fonctions

$$\gamma(p, \mathrm{T}), \quad \left(\frac{\partial \ln \mathrm{Z}}{\partial \ln \mathrm{T}}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{H}}\right)_{\mathrm{T}}.$$

Le calcul montre cependant que la valeur de $(\partial \ln p/\partial \ln \rho)_{\mathrm{S}}$ reste à peu près constante et égale à 1,15, de sorte que, compte tenu de (2) et de (3), la relation (1) s'écrit

$$a_i^2 = 1,15\, \mathrm{Z} r \mathrm{T}. \tag{4}$$

Les valeurs de la célérité du son dans l'argon ionisé calculées à l'aide de cette formule sont en très bon accord avec les valeurs calculées à l'aide des formules exactes (1), (2) et (3) [2]. On peut le voir sur le tableau I.

Tableau I. — $\dfrac{a \text{ exact}}{a \text{ approché}}$.

T (°K).	p (atm). 0,1.	0,5.	1,0.	2,0.	5,0.
11 000	1,009	1,015	1,018	1,025	1,040
15 000	1,031	1,010	1,010	1,008	1,002
19 000	1,000	1,049	1,061	1,025	1,045
23 000	0,993	0,993	0,997	1,003	1,025
27 000	1,018	1,003	0,994	1,004	1,002
31 000	0,982	0,980	1,009	1,001	1,019
35 000	1,005	0,989	0,986	0,994	1,016

Cette propriété, vérifiée pour l'argon ionisé, permet d'établir une autre relation pour ce gaz. En effet, si

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \rho}\right)_S = A = \text{Cte},$$

on doit avoir

$$\frac{p}{\rho^A} = \text{Cte} \qquad \text{pour} \quad S = \text{Cte}.$$

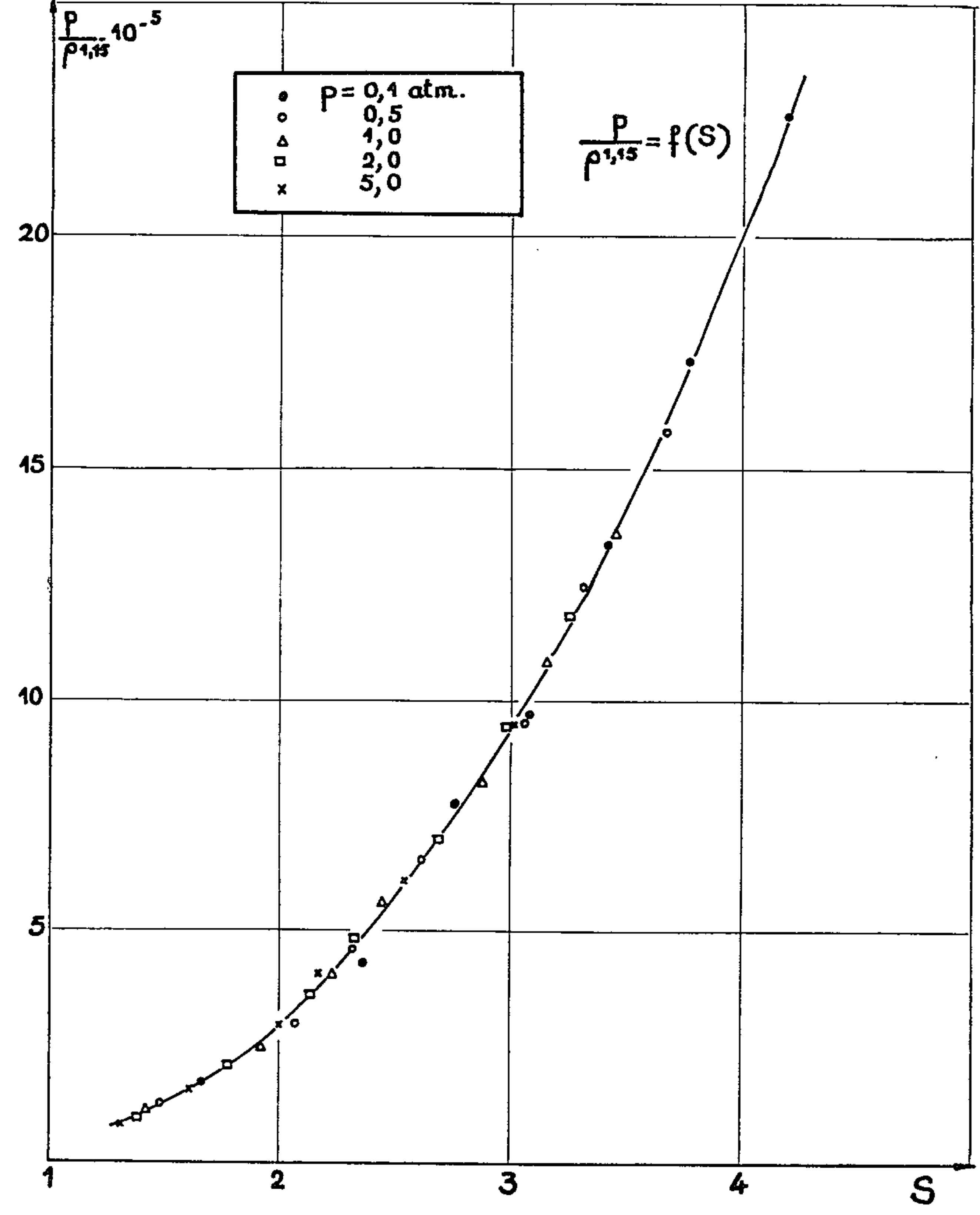
Finalement,

$$S = f\left(\frac{p}{\rho^{1,15}}\right)$$

et la loi isentropique s'écrit

$$(5) \qquad \frac{p}{\rho^{1,15}} = \text{Cte}.$$

Cette formule se trouve très bien vérifiée par les valeurs données dans les tables ([2]); les points obtenus pour les températures du tableau I ont



été portés sur la figure ci-dessus. A défaut d'une explication formelle satisfaisante, on peut supposer que l'accord entre les valeurs calculées à l'aide des formules ci-dessus et les valeurs exactes est dû au fait que :

1° l'influence de l'excitation électronique des ions est, en réalité, très faible [3];

2° une fois l'ionisation complètement développée, son modèle physique ne varie plus avec la température; pratiquement en effet, dans le cas de l'argon, il n'y a toujours que trois ionisations successives qui aient une influence notable, les autres étant négligeables dans le calcul des caractéristiques thermodynamiques du gaz.

Il semble possible d'établir des formules analogues pour d'autres gaz, tant que les potentiels d'ionisations successives augmentent d'une façon régulière.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

[1] A. B. Cambel, *Plasma Physics and Magnetofluidmechanics*, Mc Graw Hill, 1963.
[2] R. S. Drellishak, C. F. Knopp et A. B. Cambel, *A. E. D. C.*, TDR 63-146.
[3] Mc Chesney et N. R. Jones, *Proc. Phys. Soc.*, 84, 1964.

(Laboratoire d'Aérothermique du C. N. R. S., 1, place Aristide Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

AÉROTHERMIQUE. — *Exploration thermique d'un écoulement de Couette aux basses pressions.* Note (*) de M. **Daniel Malègue**, présentée par M. Henri Moureu.

1. Il s'agit d'étudier la loi de distribution des températures dans un gaz raréfié entre deux cylindres coaxiaux de rayons R_1 et R_2 ($R_2 > R_1$) et de températures respectives T_1 et T_2 ($T_2 > T_1$). Le cylindre R_2 est toujours fixe; le cylindre R_1 peut être fixe (gaz immobile) ou tourner (gaz en écoulement de Couette).

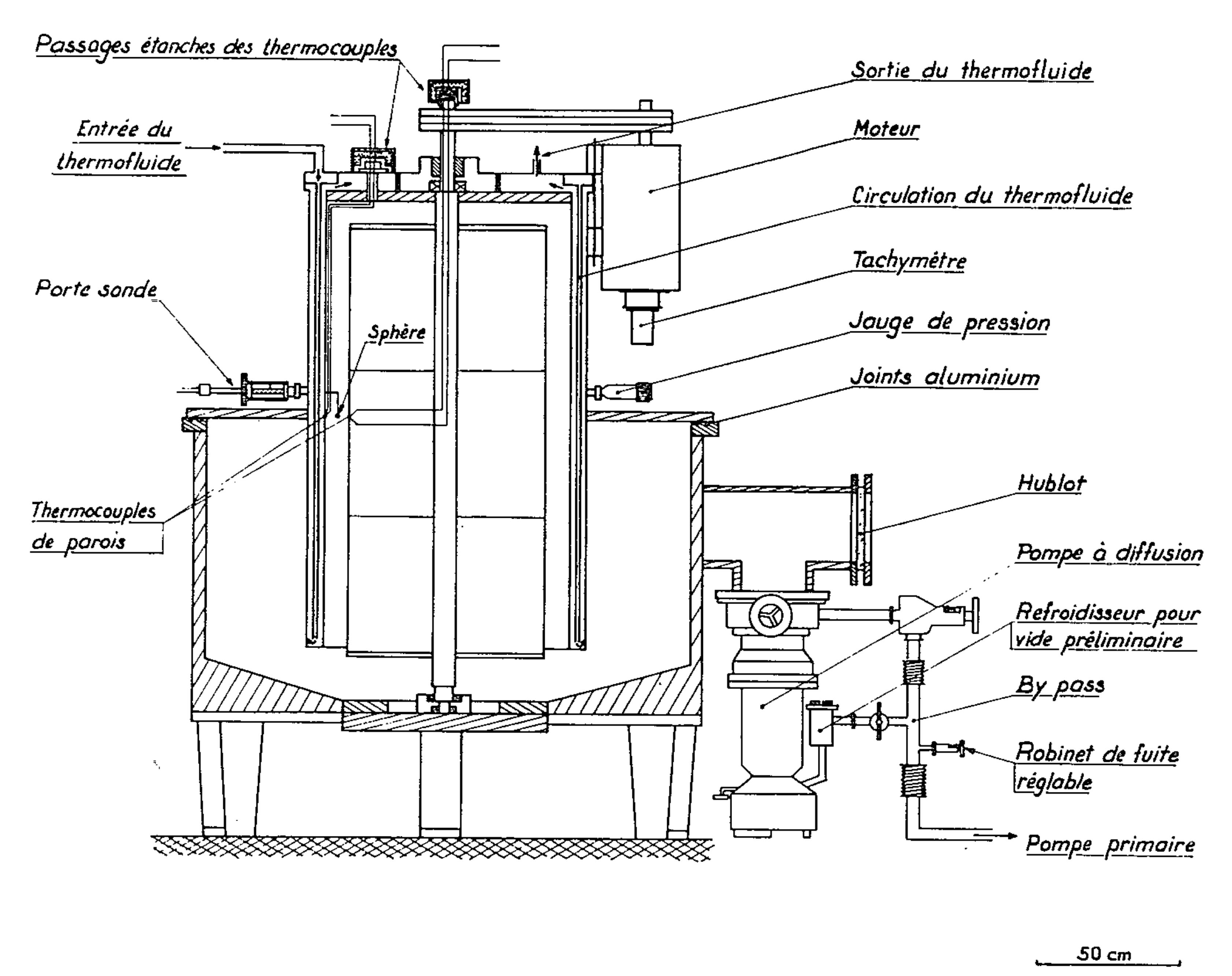


Fig. 1.

La figure 1 représente l'ensemble du dispositif. Pour faciliter l'exploration thermique, nous avons utilisé des cylindres de grands rayons ($R_1 = 35$ cm, $R_2 = 43$ cm), de telle sorte que les dimensions de la sonde thermique exploratrice (sphère de 2 mm de diamètre) sont toujours faibles par rapport à la distance des deux cylindres, et même par rapport au libre parcours moyen du gaz. Dans ces conditions, les échanges thermiques entre la sonde et le gaz se font en régime moléculaire libre, ce qui permet le calcul du coefficient de convection correspondant.

2. Si l'on fait le vide entre les cylindres, la sonde prend une température d'équilibre T_r, définie par le seul rayonnement des parois cylindriques sur la sphère. Compte tenu des facteurs de forme géométrique et si l'on se fixe une valeur de l'émissivité ε_s de la sphère, il est possible de connaître la valeur de la température T_r en fonction de la distance x du centre de la sphère à la paroi du cylindre extérieur. On trouve ainsi

$$T_r = K(x)\,(T_2 - T_1) + T_1. \tag{1}$$

La fonction $K(x)$ est représentée sur la figure 2 dans le cas où $\varepsilon_s = 0{,}9$. On a également porté, sur cette figure, les valeurs expérimentales du

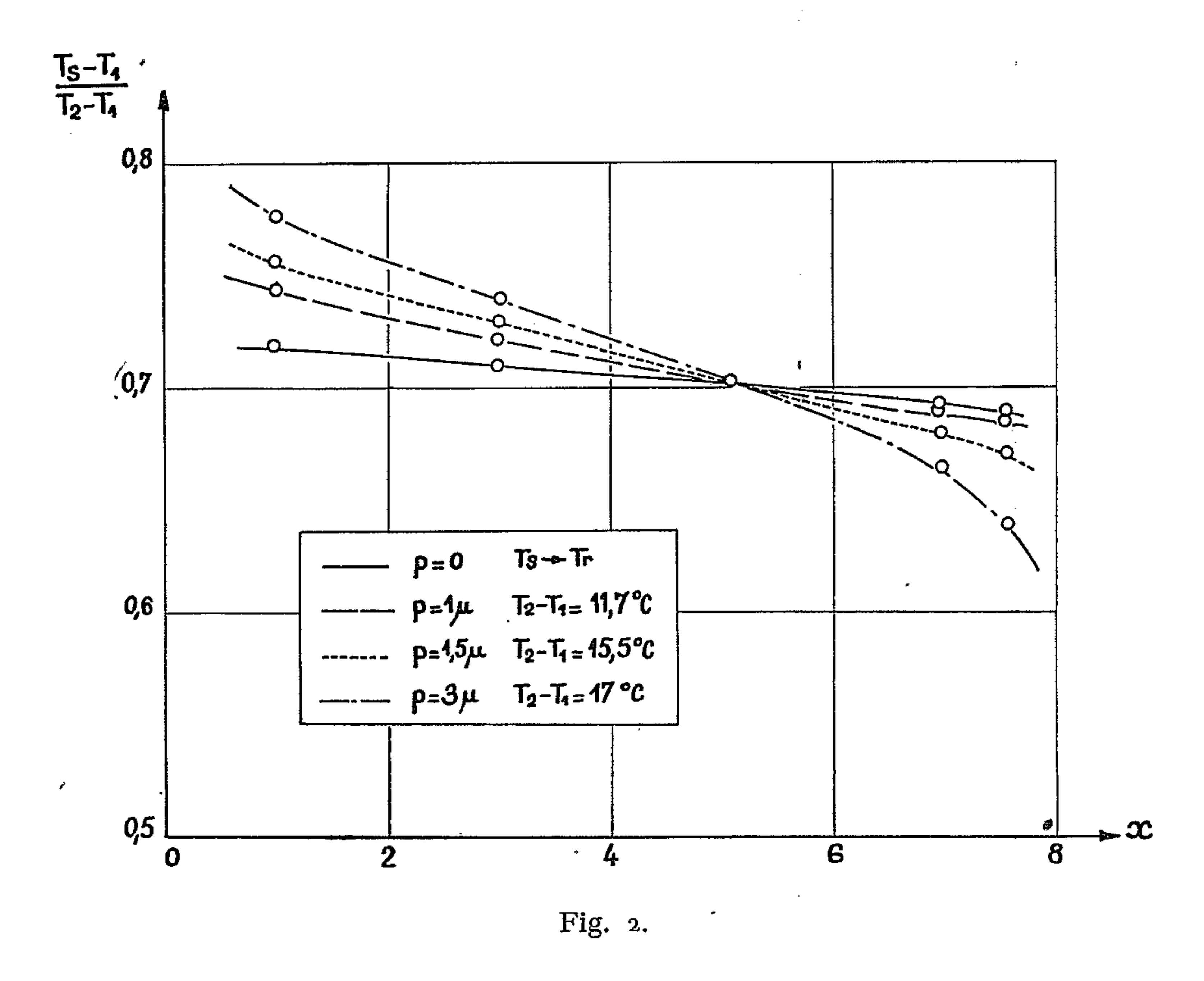


Fig. 2.

rapport $(T_s - T_1)/(T_2 - T_1)$ en fonction de x, et cela pour diverses pressions du gaz (T_s, température de la sphère). On voit que, si la pression tend vers zéro, on se rapproche de la courbe correspondant à l'équilibre radiatif, calculée avec $\varepsilon_s = 0{,}9$; ceci justifie le choix de la valeur de ε_s.

3. Avec les pressions utilisées, le nombre de Grashof relatif à la sphère est suffisamment faible pour qu'on puisse négliger la convection naturelle le long de la sphère. En outre, les fils de connexion, qui relient, à l'extérieur, la soudure du thermocouple située au centre de la sphère, sont, sur une assez grande longueur, parallèles aux parois des cylindres, ce qui élimine pratiquement la conduction thermique par ces fils. Dans ces conditions, le bilan thermique de la sphère ne fait intervenir que les échanges par

rayonnement avec les parois et les échanges par conduction (cylindre R_1 fixe) ou par convection (cylindre R_1 tournant) avec le gaz. La température T_g du gaz au contact de la sphère est dès lors définie par l'expression

$$\varepsilon_s \sigma (T_r^4 - T_s^4) + \alpha (T_g - T_s) = 0$$

ou, encore,

$$\varepsilon_s \sigma \frac{T_r^4 - T_s^4}{T_2 - T_1} = \alpha \left(\frac{T_s - T_1}{T_2 - T_1} - \frac{T_g - T_1}{T_2 - T_1} \right). \tag{2}$$

Dans cette expression, σ est la constante de Stéfan et α est le coefficient de convection. Si l'on prend, pour valeur du coefficient de convection α,

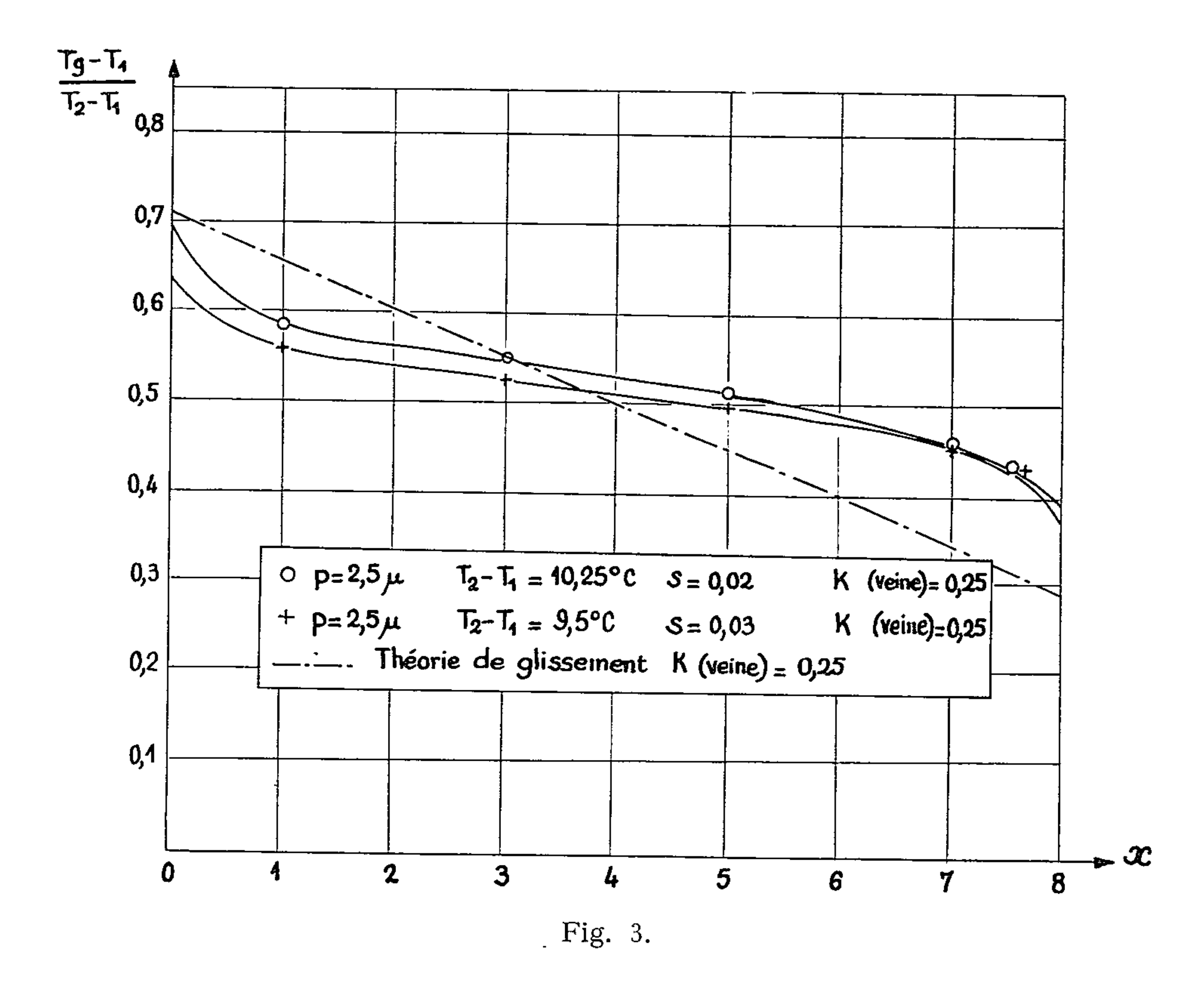


Fig. 3.

celle donnée dans le travail de Takao [1], on obtient T_g en fonction de x, par la mesure de T_s.

La figure 3 donne les résultats obtenus dans le cas où, pour une pression de 2,5 μ de mercure (nombre de Knudsen rapporté à la distance des deux cylindres égal à 0,25), les rapports de vitesses moléculaires sont 0,02 et 0,03. Si l'on suppose que, à ce nombre de Knudsen, l'écoulement de Couette est un écoulement de glissement, on admet, dans ce cas, que la répartition des températures du gaz, hors du voisinage des parois, est celle qu'on aurait en régime continu si les deux parois étaient séparées par une distance égale à $R_2 - R_1 + 2\delta$, où δ, dans le cas de l'air et de surfaces métalliques lisses, est voisin de 2,7 fois le libre parcours moyen.

On trouve ainsi que le saut de température à la paroi est défini par la droite de la figure 3.

Les courbes expérimentales ne présentent pas la symétrie que fait prévoir la théorie simplifiée de l'écoulement de glissement. La dyssymétrie s'aggrave quand la vitesse devient plus faible ($s = 0,01$) ou, même, quand il n'y a plus d'écoulement de Couette ($s = 0$).

Diverses explications de cette dyssymétrie sont possibles : une molécule peut rencontrer consécutivement plusieurs fois la face concave du cylindre extérieur, alors que cela est impossible pour la face convexe du cylindre intérieur; la face rugueuse du cylindre extérieur présente un coefficient d'accommodation différent de celui de la face lisse du cylindre intérieur, etc. Nous espérons que les nouvelles expériences, avec un autre dispositif, conduiront à des courbes aisément interprétables et susceptibles de servir au contrôle de la théorie.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) TAKAO, *Heat transfer from a sphere in a rarefied gas* (*Compte rendu du III*e *Symposium sur la Dynamique des gaz raréfiés*, Paris, 1963).

(*Laboratoire d'Aérothermique du C. N. R. S., 1, place Aristide Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Sur le théorème* H *de L. Boltzmann.* Note (*) de M. **Silviu Guiașu**, présentée par M. Paul Lévy.

Le théorème H de Boltzmann est présenté ici comme une simple conséquence de la double structure macro et micro de chaque système de la Mécanique statistique.

Les systèmes à double structure ont été bien élucidés par O. Onicescu ([1]).

Soit maintenant $\mathcal{S}$ un système mécanique microscopique avec un nombre quelconque de degrés de liberté et soit Γ l'espace des phases correspondant. Supposons que, du point de vue macroscopique, le système admette N états et soient $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_N$ les ensembles d'états microscopiques compatibles avec ces états macroscopiques, invariables dans le temps, de sorte qu'on ait

$$\Gamma = \bigcup_{k=1}^{N} \omega_k$$

avec la condition d'exclusivité

$$\omega_i \cap \omega_j = 0 \qquad (i \neq j;\ i, j = 1, 2, \ldots, N),$$

due à la supposition que l'état microscopique détermine complètement l'état macroscopique correspondant.

Soit une suite de temps quelconques

$$t_0 < t_1 < t_2 < \ldots < t_k < t_{k+1} < \ldots.$$

Dans l'espace Γ le courant défini par les équations du mouvement et qui représente l'évolution du système est une application biunivoque de Γ sur Γ. Dans l'intervalle (t_k, t_{k+1}) chaque point de Γ vient en un autre point bien déterminé. Par l'effet de ce passage : *a.* Les points qui appartiennent à ω_j au moment t_k se répartissent entre les ensembles $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_N$ au moment t_{k+1}; *b.* Chaque point est occupé à chaque moment. Alors, le passage du point représentatif du système de l'ensemble ω_j à l'ensemble ω_i, c'est-à-dire le passage du système de l'état macroscopique qui correspond à l'ensemble ω_j à l'état macroscopique qui correspond à l'ensemble ω_i, est réalisé avec une certaine probabilité

$$0 \leq p_{t_k, t_{k+1}}(\omega_i \mid \omega_j) \leq 1.$$

Ces probabilités de passage, pour $i, j = 1, 2, \ldots, N$ dépendent de l'intervalle (t_k, t_{k+1}). Le courant dans l'espace des phases étant une application biunivoque de l'espace Γ sur Γ, les probabilités ainsi définies vérifient les deux relations fondamentales

$$(1) \qquad \sum_{i=1}^{N} p_{t_k, t_{k+1}}(\omega_i \mid \omega_j) = 1; \qquad \sum_{j=1}^{N} p_{t_k, t_{k+1}}(\omega_i \mid \omega_j) = 1,$$

quels que soient $k = 0, 1, 2, \ldots;\ i = 1, 2, \ldots, N;\ j = 1, 2, \ldots, N$.

Si au moment t_k les probabilités que le point représentatif appartienne aux ensembles $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_N$ respectifs, c'est-à-dire les probabilités des états macroscopiques correspondants, sont

$$p_{t_k}(\omega_i) \geqq 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, N),$$

avec la condition

$$(2) \qquad \sum_{i=1}^{N} p_{t_k}(\omega_i) = 1,$$

alors, au moment suivant t_{k+1}, les probabilités de ces états seront

$$(3) \qquad p_{t_{k+1}}(\omega_i) = \sum_{j=1}^{N} p_{t_k}(\omega_j)\, p_{t_k, t_{k+1}}(\omega_i \mid \omega_j) \qquad (i = 1, 2, \ldots, N).$$

Désignons par H_{t_k} l'entropie des états macroscopiques $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_N$ au moment t_k. On aura

$$(4) \qquad H_{t_k} = -\sum_{i=1}^{N} p_{t_k}(\omega_i) \log p_{t_k}(\omega_i)$$

et nous démontrons le théorème fondamental suivant :

Théorème. — *L'entropie augmente avec le temps, c'est-à-dire*

$$H_{t_k} \leqq H_{t_{k+1}} \qquad (k = 0, 1, 2, \ldots).$$

Démonstration. — Nous utilisons deux inégalités connues.

1° Si

$$\pi_{ij} \geqq 0, \qquad \sum_{i=1}^{m} \pi_{ij} = 1, \qquad p_i \geqq 0, \qquad \sum_{i=1}^{m} p_i = 1 \qquad (i, j = 1, 2, \ldots, m),$$

alors [2]

$$(5) \qquad \prod_{i=1}^{m} (p_i)^{\pi_{ij}} \leqq \sum_{i=1}^{m} \pi_{ij} p_i.$$

2° Si

$$\sum_{i=1}^{m} p_i = \sum_{i=1}^{m} q_i = 1, \qquad p_i \geqq 0, \quad q_i \geqq 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, m),$$

alors [3]

$$(6) \qquad -\sum_{i=1}^{m} q_i \log q_i \leqq -\sum_{i=1}^{m} q_i \log p_i.$$

D'après (1) à (6) on obtient immédiatement les inégalités suivantes [4] :

$$\begin{aligned}
H_{t_{k+1}} &= -\sum_{i=1}^{N} p_{t_{k+1}}(\omega_i) \log p_{t_{k+1}}(\omega_i) = -\sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} p_{t_k}(\omega_j)\, p_{t_k, t_{k+1}}(\omega_i \mid \omega_j) \log p_{t_{k+1}}(\omega_i) \\
&= -\sum_{j=1}^{N} p_{t_k}(\omega_j) \log \left(\prod_{i=1}^{N} \left[p_{t_{k+1}}(\omega_i) \right]^{p_{t_k, t_{k+1}}(\omega_i \mid \omega_j)} \right) \\
&\geqq -\sum_{j=1}^{N} p_{t_k}(\omega_j) \log \left(\sum_{i=1}^{N} p_{t_k, t_{k+1}}(\omega_i \mid \omega_j)\, p_{t_{k+1}}(\omega_i) \right) \\
&\geqq -\sum_{j=1}^{N} p_{t_k}(\omega_j) \log p_{t_k}(\omega_j) = H_{t_k}.
\end{aligned}$$

Q. E. D.

L'entropie macroscopique évolue dans un sens unique

$$H_{t_0} \leq H_{t_1} \leq \ldots \leq H_{t_k} \leq H_{t_{k+1}} \leq \ldots \leq \log N.$$

Il existe donc une limite

$$\lim_{k \to \infty} H_{t_k} = H_{\infty} \leq \log N,$$

ce qui démontre l'évolution du système vers un état d'équilibre macroscopique.

Remarque. — L'analogie de la situation considérée ici, avec celle d'une chaîne de systèmes de transmission de l'information par un même ensemble de signaux $\omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_N$ et avec une perturbation donnée, pour chaque intervalle de temps, par une certaine matrice doublement stochastique ([5]), est évidente.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

([1]) *Voir* O. Onicescu, *Nombres et systèmes aléatoires*, Bucarest-Paris, 1964, chap. 2.

([2]) D'après l'inégalité de Jensen, si $y = f(x)$ est une fonction convexe sur l'intervalle $[a, b]$; $x_1, x_2, \ldots, x_m$ sont des valeurs quelconques de l'argument, qui appartient à l'intervalle $[a, b]$ et ne sont pas toutes égales entre elles, et $q_1, q_2, \ldots, q_m$ sont m nombres positifs de somme égale à 1, nous avons

$$\sum_{i=1}^{m} q_i f(x_i) \leq f\left(\sum_{i=1}^{m} q_i x_i\right).$$

Soit maintenant $y = \log x$. Alors,

$$(7) \qquad \sum_{i=1}^{m} q_i \log x_i \leq \log\left(\sum_{i=1}^{m} q_i x_i\right),$$

donc

$$\prod_{i=1}^{m} (x_i)^{q_i} \leq \sum_{i=1}^{m} q_i x_i.$$

([3]) Si dans l'inégalité (7) nous posons

$$x_1 = \frac{p_1}{q_1}, \qquad x_2 = \frac{p_2}{q_2}, \qquad \ldots, \qquad x_m = \frac{p_m}{q_m},$$

où

$$p_k \geq 0 \quad (k = 1, 2, \ldots, m); \qquad \sum_{k=1}^{m} p_k = 1,$$

nous obtenons

$$-\sum_{k=1}^{m} q_k \log q_k \leq -\sum_{k=1}^{m} q_k \log p_k.$$

([4]) *Voir* aussi A. Feinstein, *Foundations of information theory*, New York-Toronto-London, 1958, p. 14, mais sans aucune liaison avec la Mécanique statistique, ou avec la propagation de l'entropie dans le temps.

([5]) *Voir* S. Guiaşu, *Studii şi cercetări matematice Acad. R. P. R.*, 13, 1962, p. 583-598.

(*Institut de Mathématique,*
47, *rue M. Eminescu, Bucarest, Roumanie.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la transformation relativiste de la température.* Note (*) de M. **Abdelmalek Guessous**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente (1), nous avons déterminé la fonction de distribution relativiste $f(\vec{x}, \vec{p}, t)$ d'un gaz parfait en équilibre et proposé une définition cinétique de la température T dont nous avons analysé le sens physique. Nous allons, dans la présente Note, établir *directement, à partir de sa définition*, la formule de transformation de T. Mais, pour ce faire, nous montrerons auparavant que la fonction de distribution f du gaz est, dans le cas le plus général, un invariant relativiste, puis nous en déduirons la variance de l'entropie S ainsi que celle du nombre n de particules par unité de volume.

Transformation de la fonction de distribution. — Rappelons d'abord que nous avons défini f de telle façon que le nombre de particules qui, *à l'instant t*, ont, *dans le référentiel galiléen* K, l'impulsion et la position comprises successivement entre $\vec{p}$ et $\vec{p} + d\vec{p}$, $\vec{x}$ et $\vec{x} + d\vec{x}$, soit :

$$dN = f(\vec{x}, \vec{p}, t)\, dx\, dy\, dz\, dp_x\, dp_y\, dp_z = f(\vec{x}, \vec{p}, t)\, dV\, d_3\vec{p}. \tag{1}$$

Il s'ensuit que dans K, *à l'instant t*, les dN particules occupent un volume dV autour de la position $\vec{x}$ et ont une impulsion $\vec{p}$ à $d\vec{p}$ près, et que, dans tout autre référentiel galiléen K', *à l'instant t'* (transformé de t, $\vec{x}$) *les mêmes dN particules* occupent un volume dV' et ont l'impulsion $\vec{p}'$ à $d\vec{p}'$ près tels que :

$$dN = f\, dV\, d^3\vec{p} = f'\, dV'\, d^3\vec{p}'. \tag{2}$$

Par ailleurs, en utilisant successivement les transformations relativistes des volumes puis des impulsions, on démontre aisément qu'on a, d'une part :

$$dV = dV' \frac{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}{1 + \frac{v u'_x}{c^2}} \tag{3}$$

et, d'autre part,

$$d^3\vec{p} = d^3\vec{p}' \frac{1 + \frac{v u'_x}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \tag{4}$$

$\vec{u}$ étant la vitesse de la particule dans K et $\vec{v}$ celle de K' par rapport à K supposée dirigée parallèlement à $\overrightarrow{Ox}$ et $\overrightarrow{O'x'}$.

Il découle alors de (3) et (4) que l'*élément de volume de l'espace des phases* (à six dimensions) *est un invariant relativiste.*

Portant ensuite (4) et (3) dans (2) on voit que

$$f = f \tag{5}$$

et la fonction de distribution est un invariant. De plus, la démonstration précédente ne supposant à aucun moment que le gaz soit parfait ou qu'il ait atteint l'état d'équilibre, il est évident que *la fonction de distribution est invariante quel que soit l'état du gaz.*

Signalons enfin que l'invariance de f a déjà été trouvée par Clemmow et Willson ([2]), en précisant toutefois que ces deux auteurs ont considéré dans leur démonstration un référentiel K' où toutes les dN particules seraient au repos et qu'ils ont donc utilisé les relations (3) et (4) où u'_x serait nulle.

Transformation de l'entropie. — La probabilité de l'état $\vec{x}$, $\vec{p}$ étant

$$\mathrm{P} = \frac{d\mathrm{N}}{\mathrm{N}} = f\frac{d\mathrm{V}\,d^3\vec{p}}{\mathrm{N}}$$

et l'entropie étant définie par la relation de Boltzmann

$$\mathrm{S} = k \log \mathrm{P},$$

on voit que l'*entropie est un invariant* comme nous l'avons supposé à la base de la détermination de la fonction de distribution d'équilibre des gaz parfaits ([1]).

Transformation de n. — Rappelons que nous avons défini le référentiel propre K_0 du gaz comme étant celui où l'impulsion moyenne est nulle et que, K étant un référentiel galiléen par rapport auquel K_0 est mû avec la vitesse $\vec{v}$ dirigée parallèlement à $\mathrm{O}x$ et O_0x_0 on a ([1]) :

$$n = \int f\,d^3\vec{p}, \qquad n_0 = \int f_0\,d^3\vec{p}_0.$$

En utilisant ensuite (5) et (4), on obtient :

$$n = \frac{n_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} + \frac{v}{c^2}\,\frac{n_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\,\overline{u_{0x}}$$

et, comme dans K_0 la vitesse moyenne est aussi nulle, cela s'écrit :

$$n = \frac{n_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}. \tag{6}$$

De là, en appliquant successivement la transformation relativiste des vitesses, puis les relations (4) et (5), il résulte que

$$\overline{u_x} = \overline{u_{0x}} + v$$

et donc

$$\overline{u_x} = v, \tag{7}$$

On peut d'ailleurs montrer de façon analogue que :

$$\overline{u_y} = \overline{u_z} = 0 \tag{8}$$

Transformation de la température. — Compte tenu de (7) et (8), la définition cinétique de T [relation (7) de la référence [1]] peut s'écrire successivement dans K et K_0 :

$$\begin{aligned} kT &= \overline{p_x(u_x - v)} = \overline{p_y u_y} = \overline{p_z u_z} \\ kT_0 &= \overline{p_{0x} u_{0x}} \quad = \overline{p_{0y} u_{0y}} = \overline{p_{0z} u_{0z}}. \end{aligned}$$

Utilisant les formules de transformation des vitesses et des impulsions ainsi que la relation bien connue en cinématique relativiste

$$\left(1 - \frac{v u_x}{c^2}\right)\sqrt{1 - \frac{u_0^2}{c^2}} = \sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}},$$

on montre aisément que

$$p_x(u_x - v) = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\, p_{0x} \frac{u_{0x} + v}{1 + \dfrac{v u_{0x}}{c^2}},$$

$$p_y u_y = p_{0y} u_{0y} \frac{\sqrt{1 - \dfrac{v^2}{c^2}}}{1 + \dfrac{v u_{0x}}{c^2}},$$

$$p_z u_z = p_{0z} u_{0z} \frac{\sqrt{1 - \dfrac{v^2}{c^2}}}{1 + \dfrac{v u_{0x}}{c^2}},$$

ce qui donne, à l'aide de (4), (5) et (6)

$$\overline{p_x(u_x - v)} = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\, \overline{p_{0x} u_{0x}} + v\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\, \overline{p_{0x}},$$

$$\overline{p_y u_y} = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\, \overline{p_{0y} u_{0y}},$$

$$\overline{p_z u_z} = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\, \overline{p_{0z} u_{0z}}$$

et donc

$$T = T_0 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}. \tag{9}$$

Nous avons donc retrouvé par un *raisonnement direct* que *c'est l'inverse de la température et non la température elle-même qui se transforme comme une énergie*, ainsi que l'ont déjà montré par d'autres voies von Laue [3] et M. Louis de Broglie [4].

On peut vérifier alors que (ic/kT) se comporte formellement comme la quatrième composante d'un quadrivecteur θ du genre temps dont les trois autres composantes seraient

$$\frac{\overline{u_x}}{kT}, \quad \frac{\overline{u_y}}{kT} \quad \text{et} \quad \frac{\overline{u_z}}{kT}.$$

Remarquons cependant que ce n'est que la démonstration directe de la variance de T qui permet de définir ce quadrivecteur dont, du reste, le sens physique des trois composantes spatiales n'est pas suffisamment clair. C'est pourquoi, comme cela a été souligné par M. Louis de Broglie ([5]), l'introduction de θ par certains auteurs dans le but d'en tirer (9) semble plutôt artificielle.

Enfin, si l'on suppose le théorème de Carnot

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

valable dans tout référentiel galiléen on voit, à l'aide de (9) et de l'invariance de l'entropie démontrée plus haut, que la quantité de chaleur dQ se transforme conformément à

$$(10) \qquad dQ = dQ_0\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}.$$

Cette formule peut surprendre car on s'attendrait intuitivement à ce que dQ se transforme comme l'énergie (cinétique, par exemple). Mais, la chaleur, forme dégradée de l'énergie, n'en a pas moins certains caractères spéciaux qui la différencient des autres formes de l'énergie et la variance en est un.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) A. Guessous, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6811.

([2]) P. C. Clemmow et A. J. Willson, *Proc. Cambr. Soc.*, 53, 1957, p. 222.

([3]) Von Laue, *Relativité*, Gauthier-Villars, Paris, 1926.

([4]) Louis de Broglie, *Sur la variance relativiste de la température*, *Cahiers de Physique*, juin 1948, p. 1.

([5]) Louis de Broglie, *La thermodynamique de la particule isolée*, Gauthier-Villars, Paris, 1964.

(*Faculté des Sciences, Rabat, Maroc*
et *Laboratoire Joliot-Curie de Physique nucléaire, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une représentation paramétrique des opérateurs « moments cinétiques » pour le groupe* SU (3). Note (*) de M. **Philippe Guéret**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étant donnée une représentation unitaire en coordonnées sphériques du groupe SU (3), on construit des opérateurs ayant les propriétés de commutation des opérateurs de moment cinétique. Dans la représentation fondamentale, ces opérateurs correspondent aux matrices de Salam et Matthews. On déduit aussi les opérateurs correspondant au U-spin et au V-spin.

La paramétrisation et le calcul des opérateurs de Cartan dans la représentation unitaire en coordonnées sphériques du groupe SU (3) ont été faits par M. A. G. Bég et H. Ruegg [1]. Rappelons brièvement les résultats : La sphère à cinq dimensions étant choisie comme variété convenant à l'étude des représentations irréductibles de SU (3), on la paramétrise en coordonnées sphériques,

$$z_1 = \exp i\Phi_1 \cos\theta, \qquad z_2 = \exp i\Phi_2 \sin\theta \cos\xi, \qquad z_3 = \exp i\Phi_3 \sin\theta \sin\xi \text{ (}^2\text{)}.$$

Les huit générateurs, dont six combinés en opérateurs d'élévation et d'abaissement, s'expriment par

$$H_1 = \frac{1}{2i\sqrt{3}}\left(\frac{\partial}{\partial\Phi_2} - \frac{\partial}{\partial\Phi_3}\right), \qquad H_2 = \frac{1}{6i}\left(2\frac{\partial}{\partial\Phi_1} - \frac{\partial}{\partial\Phi_2} - \frac{\partial}{\partial\Phi_3}\right);$$

$$E_{+1} = \frac{e^{i(\Phi_2-\Phi_3)}}{2\sqrt{6}}\left(\frac{\partial}{\partial\xi} + \frac{\operatorname{tg}\xi}{i}\frac{\partial}{\partial\Phi_2} + \frac{\operatorname{cotg}\xi}{i}\frac{\partial}{\partial\Phi_3}\right);$$

$$E_{+2} = \frac{e^{i(\Phi_1-\Phi_2)}}{2\sqrt{6}}\left(\cos\xi\frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{cotg}\theta\sin\xi\frac{\partial}{\partial\xi} + \frac{\operatorname{tg}\theta\cos\xi}{i}\frac{\partial}{\partial\Phi_1} + \frac{\operatorname{cotg}\theta}{i\cos\xi}\frac{\partial}{\partial\Phi_2}\right);$$

$$E_{+3} = \frac{e^{i(\Phi_1-\Phi_3)}}{2\sqrt{6}}\left(\sin\xi\frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{cotg}\theta\cos\xi\frac{\partial}{\partial\xi} + \frac{\operatorname{tg}\theta\sin\xi}{i}\frac{\partial}{\partial\Phi_1} + \frac{\operatorname{cotg}\theta}{i\sin\xi}\frac{\partial}{\partial\Phi_2}\right).$$

$E_{-\alpha} = (E_{+\alpha})^+$ ($\alpha = 1, 2, 3$) (+ signifie hermitien conjugué). Il est à noter que les opérateurs H_1, E_{+1}, E_{-1} appartiennent à un sous-groupe indépendant SU (2). On peut leur associer trois opérateurs de 1-spin :

$$L_1 = -\frac{i}{2}\left[-\sin(\Phi_2-\Phi_3)\frac{\partial}{\partial\xi} + \cos(\Phi_2-\Phi_3)\left(\operatorname{tg}\xi\frac{\partial}{\partial\Phi_2} + \operatorname{cotg}\xi\frac{\partial}{\partial\Phi_3}\right)\right];$$

$$L_2 = -\frac{i}{2}\left[\cos(\Phi_2-\Phi_3)\frac{\partial}{\partial\xi} + \sin(\Phi_2-\Phi_3)\left(\operatorname{tg}\xi\frac{\partial}{\partial\Phi_2} + \operatorname{cotg}\xi\frac{\partial}{\partial\Phi_3}\right)\right];$$

$$L_3 = -\frac{i}{2}\left(\frac{\partial}{\partial\Phi_3} - \frac{\partial}{\partial\Phi_2}\right)$$

qui vérifient les relations de commutation $[L_i, L_j] = -iL_k$ et sont tels que $E_{\pm 1} = (L_1 \pm iL_2)/\sqrt{6}$, $H_1 = -1/\sqrt{3}\, L_3$.

Aux opérateurs E_{+2} et E_{-2}, on peut associer M et M′ :

$$M = -\frac{i}{2}\Big[-\sin(\Phi_1-\Phi_2)\Big(\cos\xi\frac{\partial}{\partial\theta}-\operatorname{cotg}\theta\sin\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\Big) + \cos(\Phi_1-\Phi_2)\Big(\operatorname{tg}\theta\cos\xi\frac{\partial}{\partial\Phi_1}+\frac{\operatorname{cotg}\theta}{\cos\xi}\frac{\partial}{\partial\Phi_2}\Big)\Big];$$

$$M' = -\frac{i}{2}\Big[\cos(\Phi_1-\Phi_2)\Big(\cos\xi\frac{\partial}{\partial\theta}-\operatorname{cotg}\theta\sin\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\Big) + \sin(\Phi_1-\Phi_2)\Big(\operatorname{tg}\theta\cos\xi\frac{\partial}{\partial\Phi_1}+\frac{\operatorname{cotg}\theta}{\cos\xi}\frac{\partial}{\partial\Phi_2}\Big)\Big],$$

de sorte que $E_{\pm 2} = (M \pm M')/\sqrt{6}$.

Aux opérateurs E_{+3} et E_{-3}, on peut associer N et N′ :

$$N = -\frac{i}{2}\Big[-\sin(\Phi_1-\Phi_3)\Big(\sin\xi\frac{\partial}{\partial\theta}+\operatorname{cotg}\theta\cos\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\Big) + \cos(\Phi_1-\Phi_3)\Big(\operatorname{tg}\theta\sin\xi\frac{\partial}{\partial\Phi_1}+\frac{\operatorname{cotg}\theta}{\sin\xi}\frac{\partial}{\partial\Phi_3}\Big)\Big];$$

$$N' = -\frac{i}{2}\Big[\cos(\Phi_1-\Phi_3)\Big(\sin\xi\frac{\partial}{\partial\theta}+\operatorname{cotg}\theta\cos\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\Big) + \sin(\Phi_1-\Phi_3)\Big(\operatorname{tg}\theta\sin\xi\frac{\partial}{\partial\Phi_1}+\frac{\operatorname{cotg}\theta}{\sin\xi}\frac{\partial}{\partial\Phi_3}\Big)\Big],$$

de sorte que $E_{\pm 3} = (N \pm iN')/\sqrt{6}$.

Enfin, à H_2 on associe $X = -(i/2)(-2\,\partial/\partial\Phi_1 + \partial/\partial\Phi_2 + \partial/\partial\Phi_3)$ tel que $H_2 = -X/3$.

Dans la représentation la plus basse, rapportée au spineur à trois composantes

$$X = \begin{pmatrix} e^{i\Phi_3}\sin\theta\sin\xi \\ e^{i\Phi_2}\sin\theta\cos\xi \\ e^{i\Phi_1}\cos\theta \end{pmatrix},$$

il est facile de vérifier que ces huit opérateurs L_1, L_2, L_3; M, M′; N, N′; X, correspondent aux huit matrices de Salam et Matthews ([3]).

Il est intéressant d'inclure M et M′ d'une part, N et N′ de l'autre dans deux sous-groupes SU (2) dépendants, afin d'obtenir les composantes de U-spin et de V-spin de Lipkin. Il suffit pour cela de remarquer que la matrice X de Salam et Matthews peut s'écrire

$$X = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

ou, ce qui revient au même,

$$-\frac{i}{2}\Big(-2\frac{\partial}{\partial\Phi_1}+\frac{\partial}{\partial\Phi_2}+\frac{\partial}{\partial\Phi_3}\Big) = -\frac{i}{2}\Big(\frac{\partial}{\partial\Phi_2}-\frac{\partial}{\partial\Phi_1}\Big)-\frac{i}{2}\Big(\frac{\partial}{\partial\Phi_3}-\frac{\partial}{\partial\Phi_1}\Big).$$

Les deux opérateurs du membre de droite, soit respectivement M_3 et N_3, complètent $M_1 = M$, $M_2 = M'$ d'une part et $N_1 = N$, $N_2 = N'$ de l'autre,

pour former le double jeu d'opérateurs de U-spin et de V-spin :

$$M_1 = -\frac{i}{2}\Big[-\sin(\Phi_1-\Phi_2)\left(\cos\xi\frac{\partial}{\partial\theta}-\cot g\,\theta\sin\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\right)$$
$$+\cos(\Phi_1-\Phi_2)\left(\operatorname{tg}\theta\cos\xi\frac{\partial}{\partial\Phi_1}+\frac{\cot g\,\theta}{\cos\xi}\frac{\partial}{\partial\Phi_2}\right)\Big];$$
$$M_2 = -\frac{i}{2}\Big[\cos(\Phi_1-\Phi_2)\left(\cos\xi\frac{\partial}{\partial\theta}-\cot g\,\theta\sin\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\right)$$
$$+\sin(\Phi_1-\Phi_2)\left(\operatorname{tg}\theta\cos\xi\frac{\partial}{\partial\Phi_1}+\frac{\cot g\,\theta}{\cos\xi}\frac{\partial}{\partial\Phi_2}\right)\Big];$$
$$M_3 = -\frac{i}{2}\left(\frac{\partial}{\partial\Phi_3}-\frac{\partial}{\partial\Phi_1}\right).$$
$$N_1 = -\frac{i}{2}\Big[-\sin(\Phi_1-\Phi_3)\left(\sin\xi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot g\,\theta\cos\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\right)$$
$$+\cos(\Phi_1-\Phi_3)\left(\operatorname{tg}\theta\sin\xi\frac{\partial}{\partial\Phi_1}+\frac{\cot g\,\theta}{\sin\xi}\frac{\partial}{\partial\Phi_3}\right)\Big];$$
$$N_2 = -\frac{i}{2}\Big[\cos(\Phi_1-\Phi_3)\left(\sin\xi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot g\,\theta\cos\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\right)$$
$$+\sin(\Phi_1-\Phi_3)\left(\operatorname{tg}\theta\sin\xi\frac{\partial}{\partial\Phi_1}+\frac{\cot g\,\theta}{\sin\xi}\frac{\partial}{\partial\Phi_3}\right)\Big];$$
$$N_3 = -\frac{i}{2}\left(\frac{\partial}{\partial\Phi_3}-\frac{\partial}{\partial\Phi_1}\right).$$

Ces opérateurs vérifient les relations de commutation

$$[M_i, M_j] = -iM_k, \qquad [N_i, N_j] = -iN_k.$$

En utilisant la méthode indiquée par M. Bég et H. Ruegg ([1]), il est possible d'obtenir un ensemble de fonctions harmoniques $Y_{nn'}^{m_1m_2m_3}$ et, par conséquent, d'étudier les représentations d'ordre plus élevé. Dans une prochaine Note, nous utiliserons ce procédé pour construire les fonctions harmoniques dans le cas de SU (4) et nous construirons les opérateurs correspondant à ce cas.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) M. A. B. Bég et H. Ruegg, *J. Math. Phys.*, 6, n° 5, 1965, p. 677.

(2) $0 \leq \Phi_i \leq 2\pi;\ 0 \leq \theta \leq \pi/2;\ 0 \leq \xi \leq \pi/2.$

(3) P. T. Matthews et A. Salam, *Proc. Phys. Soc.*, 80, 1962, p. 31.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e).

PHYSIQUE THÉORIQUE ATOMIQUE. — *Sur l'excitation par impact électronique d'ions fortement ionisés de configuration p^2*. Note (*) de Mme **Françoise Bely**, MM. **Oleg Bely** et **Vo Ky Lan**, présentée par M. André Lallemand.

Le problème de l'excitation par choc électronique des niveaux de la configuration p^2 dans les ions fortement ionisés est considéré. L'ion est supposé en couplage intermédiaire et les processus d'échange entre l'ion et l'électron ne sont pas pris en considération. Les potentiels de couplage intervenant dans les équations couplées obtenues, sont données sous une forme assez simple.

1. *Introduction*. — L'observation des intensités des raies interdites de la configuration fondamentale du Fe XIII permet de déduire des renseignements sur la densité et la température électronique de la couronne solaire (1). D'autres ions de configuration fondamentale p^2 donnent aussi un spectre qui est observé dans la couronne. C'est le cas de Ni XV par exemple. Par ailleurs, dans l'étude des nébuleuses planétaires [(2), (3)], la configuration p^2 joue aussi un rôle important. Pour pouvoir interpréter tous ces spectres une connaissance assez précise des sections de choc entre les différents termes de p^2 est nécessaire [(4) (5)].

2. *Formulation*. — Nous ferons l'hypothèse que l'électron collisionnel est soumis au seul champ électrique de l'ion. Le système (ion + électron) pourra alors être caractérisé dans la représentation

$$\Gamma = k_\alpha l \tfrac{1}{2} j \alpha J J^T M_J^T,$$

où j et J sont les moments angulaires totaux de l'électron et de l'ion; J^T et M_J^T le moment angulaire total du système et sa projection; l et 1/2 le moment cinétique et le spin de l'électron collisionnel; α un nombre quantique supplémentaire nécessaire à la classification des états de l'ion; k_α l'impulsion de l'électron associé à l'état αJ de l'ion. La conservation de l'énergie durant le processus d'excitation $\alpha J \to \alpha' J'$ implique

$$\frac{1}{2} k_\alpha^2 + E(\alpha J) = \frac{1}{2} k_{\alpha'}^2 + E(\alpha' J'),$$

où E(αJ) désigne l'énergie de l'ion dans l'état αJ. Développant la fonction d'onde du système total sur une base construite à partir de la représentation précédente, on obtient un ensemble d'équations couplées (intégrodifférentielles si l'échange est considéré).

Ayant limité l'ion à une seule configuration, cet ensemble d'équations couplées sera fini. L'étude des formes asymptotiques de ces équations conduit à introduire la matrice de réactance $\underset{\sim}{R}^{J^T}$. A partir des matrices $\underset{\sim}{R}^{J^T}$,

obtenues pour chaque J^T, on tire les sections de choc Q_{ij} entre les différents niveaux.

$$(1)\qquad Q(\alpha J \to \alpha' J') = \frac{1}{2(2J+1)} \sum_{\substack{J^T ll' \\ jj'}} (2J^T+1) \left| T^{J^T}(k_\alpha l j \alpha J \,|\, k'_\alpha l' j' \alpha' J') \right|^2 (\pi a_0^2),$$

où $\underset{\sim}{T}^{J^T}$ est une matrice reliée à $\underset{\sim}{R}^{J^T}$ par

$$\underset{\sim}{T}^{J^T} = -2i\underset{\sim}{R}^{J^T}/(I - i\underset{\sim}{R}^{J^T}).$$

Dans toutes les applications pratiques, les fonctions d'onde de l'ion seront mises sous la forme

$$\Psi(\alpha J) = \sum_i \alpha_i^{\alpha J} \psi(L_i S_i J),$$

où les $\psi(L_i S_i J)$ sont des fonctions d'onde construites en couplage LS et les $\alpha_i^{\alpha J}$ des coefficients qui sont déterminés, soit théoriquement, soit empiriquement.

La sommation, dans le cas d'une configuration p^2, ne portera au plus que sur deux termes. A partir de cette expression (2) des fonctions d'onde de l'ion, nous pouvons obtenir les potentiels $V_{ij}^{J^T}$ qui interviennent dans les équations couplées.

On obtient

$$(3)\qquad V^{J^T}(lj\alpha J \,|\, l'j'\alpha' J' \,|\, r)$$
$$= \sum_{ik} \alpha_i^{\alpha J} \alpha_k^{\alpha' J'} \left\{ \sum_{L^T S^T} A \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & l & j \\ S_i & L_i & J \\ S^T & L^T & J^T \end{pmatrix} V^{L^T S^T}(l L_i S_i \,|\, l' L_k S_k \,|\, r)\, A \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & l' & j' \\ S_k & L_k & J' \\ S^T & L^T & J^T \end{pmatrix} \right\},$$

où les A sont des coefficients algébriques simplement reliés aux symboles 9J de Racah [([5]), ([8])], tandis que les $V^{L^T J^T}$ sont les potentiels « non-échange » calculés en couplage LS dans la représentation couplée ([7]) :

$$\Gamma = k_\alpha l \tfrac{1}{2} \alpha L S L^T S^T M_L^T M_S^T.$$

Ces derniers ont été calculés par Bely et coll. ([9]) pour plusieurs transitions générales.

Portant l'expression donnée dans ([9]) pour les transitions $p^2 \to p^2$, on trouve finalement

$$(4)\qquad V^{J^T}(lj\alpha J \,|\, l'j'\alpha' J' \,|\, r) = \sum_\lambda \sum_{ik} \alpha_i^{\alpha J} \alpha_k^{\alpha' J'} h_\lambda^{J^T}(lj L_i S_i J \,|\, l'j' L_k S_k J')\, \delta(S_i, S_k)\, \mathcal{Y}_\lambda^{(r)},$$

où $\mathcal{Y}_\lambda(r)$ est une fonction qui s'obtient à partir des parties radiales $P(r)$

des fonctions d'onde utilisées tandis que $h_\lambda^{\mathrm{J}^{\mathrm{T}}}$ a pour expression

$$h_\lambda^{\mathrm{J}^{\mathrm{T}}}(lj\mathrm{LSJ}, l'j'\mathrm{L'S'J'})$$
$$= -6(-1)^{\varphi}\left[(2\mathrm{L}+1)(2\mathrm{L}'+1)(2\mathrm{J}+1)(2\mathrm{J}'+1)(2l+1)(2l'+1)(2j+1)(2j'+1)\right]^{\frac{1}{2}}$$
$$\times\begin{pmatrix} l & l' & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 & 1 & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{Bmatrix} 1 & \mathrm{L} & 1 \\ \mathrm{L}' & 1 & \lambda \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} j & j' & \lambda \\ l' & l & \frac{1}{2} \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} j & j' & \lambda \\ \mathrm{J}' & \mathrm{J} & \mathrm{J}^{\mathrm{T}} \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} \mathrm{L} & \mathrm{L}' & \lambda \\ \mathrm{J}' & \mathrm{J} & \mathrm{S} \end{Bmatrix},$$

avec

$$\varphi = j - j' + \mathrm{J}^{\mathrm{T}} - l + l' - \mathrm{S} - \frac{1}{2}.$$

Les coefficients $\begin{pmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ et $\begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{Bmatrix}$ sont les coefficients 3J et 6J de Wigner [8]. A partir de l'expression de ces potentiels, il est facile de calculer l'approximation de Coulomb-Born.

Conclusion. — Les expressions obtenues finalement pour les potentiels d'interaction sont infiniment plus simples que l'expression générale [9]. Pour obtenir cette expression nous sommes passés par l'intermédiaire de coefficients 12 J du second ordre [8]. L'avantage de cette expression est de faire apparaître des règles de sélection qui découlent des propriétés des coefficients 3J et 6 J. Tout d'abord, on voit que l'interaction sera monopolaire ($\lambda = 0$) ou dipolaire ($\lambda = 2$), car $\begin{pmatrix} 1 & 1 & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ n'est différent de zéro que si $2 + \lambda$ est un nombre pair. D'autre part, l'ensemble (J J′ λ) doit satisfaire aux inégalités triangulaires. Ceci découle de l'existence du coefficient $\begin{Bmatrix} j & j' & \lambda \\ \mathrm{J}' & \mathrm{J} & \mathrm{J}^{\mathrm{T}} \end{Bmatrix}$. Si l'on prend $\mathrm{J} = 0$ et $\mathrm{J}' = 1$, on voit que ceci ne sera pas réalisé. On en déduit immédiatement, qu'à l'approximation sans échange, les transitions ${}^3\mathrm{P}_0 \to {}^3\mathrm{P}_1$ et ${}^3\mathrm{P}_1 \to {}^1\mathrm{S}_0$ auront des sections de choc nulles. Tenant compte du fait que dans la couronne l'énergie moyenne des électrons est environ 50 fois plus grande que l'énergie de transition, on peut logiquement penser que les sections avec échange pour ces deux transitions seront relativement plus petites que pour les autres transitions.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) J. P. Dumont et J. C. Perche, *Mém. Soc. Roy. Sc. Liège*, 9, 1964, p. 186.
(2) M. J. Seaton, *Proc. Roy. Soc.*, 218, 1953, p. 400.
(3) M. J. Seaton, *Nébuleuses planétaires*, Contributions de l'Institut d'Astrophysique, 1955.
(4) M. J. Seaton, *Proc. Roy. Soc.*, 231, 1955, p. 37.
(5) M. J. Seaton, *Proc. Phys. Soc.*, 77, 1961, p. 199.
(6) S. J. Czyzak et T. K. Krueger, *Proc. IIIrd Int. Conf. Phys. Elec. Atom.*, Coll. 1962, p. 213, édité par Mc Dowell.
(7) I. C. Percival et M. J. Seaton, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 63, 1957, p. 654.
(8) A. P. Yutsis, J. B. Levinson et V. V. Vanagas, *Mathematical Apparatus of the theory of angular Momentum*, I. P. S. I., Jérusalem, 1962.
(9) O. Bely, J. Tully et H. Van Regemorter, *Ann. Phys.*, 8, 1963, p. 303.

(*Observatoire Paris-Meudon, Seine-et-Oise.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Représentation de la diffusivité thermique dans un système cylindrique par une analogie électrique à constantes réparties.* Note (*) de MM. **Jacques Brémont**, **René Husson** et **Alfred Frühling**, transmise par M. Louis Néel.

On utilise pour la résolution d'un problème de thermocinétique un dispositif analogique déjà employé pour l'étude d'une distribution de courant.

Considérons une distribution de température dans un milieu homogène de symétrie cylindrique où la chaleur volumique C_0 et la conductivité thermique λ_0 sont supposées constantes. En l'absence de sources de chaleur, l'équation de la distribution de la température θ à l'instant t dans le plan de section droite est

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2}=\frac{C_0}{\lambda_0}\frac{\partial\theta}{\partial t}=k_0\frac{\partial\theta}{\partial t}, \tag{1}$$

$1/k_0=\lambda_0/C_0$ étant la diffusivité thermique.

La répartition de la température θ correspond à la répartition de la tension v sur une couche mince résistante (C_r), d'épaisseur h et de conductivité σ déposée sur une lame diélectrique d'épaisseur d, de permittivité ε face à une couche très conductrice (C_c) origine des potentiels. Pour un tel système en effet, l'équation de distribution de la tension v est ([1])

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 v}{\partial y^2}=\frac{\varepsilon}{d\sigma h}\frac{\partial v}{\partial t}=\frac{C}{\gamma}\frac{\partial v}{\partial t}=k\frac{\partial v}{\partial t}, \tag{2}$$

où $C=\varepsilon/d$ est la capacité surfacique du condensateur constitué par (C_c) et (C_r), $\gamma=\sigma h$ la conductivité électrique superficielle de (C_r), et $1/k=\gamma/C$ la diffusivité électrique.

La correspondance ainsi établie par les équations (1) et (2) est résumée par le tableau suivant :

Système thermique.	Système électrique.
Température θ	Potentiel v
Conductivité thermique λ_0	Conductivité électrique superficielle $\gamma=\sigma h$
Chaleur volumique C_0	Capacité surfacique $C=\dfrac{\varepsilon}{d}$
Densité de flux thermique $-\lambda_0\,\overrightarrow{\text{grad}}\,\theta$	Densité linéaire de courant sur (C_r) $-\sigma\,\overrightarrow{\text{grad}}\,v$

Cette correspondance permet de déterminer analogiquement la répartition de température $\theta(x, y, t)$ d'un système « objet » où elle est en général inaccessible. Il suffit en effet d'étudier la répartition de la tension $v(x, y, t)$ du système électrique « image » semblable à la section droite de l'objet,

et dont la mesure est aisée puisqu'elle se fait dans le plan x, y de la couche (C_r).

Le rapport de similitude entre l'objet et l'image étant n, et p le facteur d'échelle des temps t_0 sur l'objet et t sur l'image, on a pour la relation (1), homogène en θ, en y remplaçant θ par v et le temps, qui y est t_0, par pt,

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = \frac{C_0}{\lambda_0}\frac{n^2}{p}\frac{\partial v}{\partial t}. \tag{3}$$

Par comparaison entre (2) et (3), on obtient alors pour la correspondance entre t_0 et t

$$p = \frac{t_0}{t} = \frac{C_0}{\lambda_0}\frac{\gamma}{C}n^2 = \frac{C_0}{\lambda_0}\frac{\sigma h d}{\varepsilon}n^2. \tag{4}$$

Les valeurs de σh et de ε/d, voisines respectivement de 10^{-7} S et de 10^{-6} F/m^2 sont imposées par la nature de la couche (C_r) et du diélectrique utilisés. Le facteur d'échelle p ne dépend donc que du système objet à étudier par C_0/λ_0 et du rapport de similitude choisi.

Pour les conditions aux limites également, il y a correspondance entre les systèmes image et objet. En particulier, la ligne de séparation entre un milieu thermique conducteur auquel correspond une conductivité superficielle σh différente de zéro, et un milieu isolant pour l'analogue duquel $\sigma h = 0$, est représentée par le contour de la couche (C_r). D'un autre côté, si une ligne isotherme est connue, il suffit d'imposer à tous les points de la ligne correspondante de (C_r) le même potentiel.

L'analogie précédente a été d'abord appliquée pour des fins de vérification à l'étude de la trempe d'un lingot isotherme de section rectangulaire ab pour laquelle la répartition des températures est calculable.

La trempe d'un lingot consiste à appliquer sur son contour un échelon de température Θ à l'instant initial $t = 0$. Pour étudier analogiquement la répartition $\theta(x, y, t)$, on applique à la limite rendue conductrice, pour qu'elle soit équipotentielle, de la couche (C_r) un échelon de tension V. La tension $v(t)$ représentant la température est alors déterminée point par point sur (C_r).

Pour la commodité des mesures, l'application de l'échelon V est répétitive, en créneaux. La valeur élevée de l'impédance du système image impose pour la mesure de v l'usage d'un adaptateur à très grande impédance d'entrée [2], dont le gain reste égal à l'unité et le déphasage négligeable pour des fréquences comprises entre quelques hertz et quelques 10^3 Hz. La fréquence de répétition choisie finalement égale à 20 Hz, est ainsi imposée par les limites de la bande passante de l'adaptateur de même que par la constante de temps du phénomène étudié.

Pour déterminer la fonction $v(t)$ en un point x, y, on utilise un chronomètre digital à deux seuils, fixes quelle que soit la valeur mesurée v, grâce à l'emploi d'une tension auxiliaire v_0, réglable, connue avec précision et ajoutée à v.

D'autre part, la répartition théorique $\theta(x, y, t)$ ([3]) a été déterminée numériquement par un ordinateur C. A. B. 500.

Les résultats obtenus par les deux méthodes, exprimés en grandeurs réduites v/V, x/a, y/b, t/ka^2, t_0/k_0a^2, sont concordants, aux erreurs de mesure près, pour $v/V < 0,9$ et $t/ka^2 > 0,02$, l'imprécision affectant surtout les points près de la périphérie.

A ces réserves près, sans grande incidence pratique, la méthode est ainsi valable pour le cas d'une section droite de forme quelconque, en général inabordable par le calcul. C'est ce qui fait la valeur du procédé, employé encore au cas de la trempe d'un rail.

La méthode ne se limite d'ailleurs pas au cas de l'application périphérique d'un échelon de température, ou plus généralement d'une température variable de manière quelconque, mais s'étend à tous les problèmes linéaires de diffusion pour toutes les variables de tension θ et d'autres conditions aux limites concernant tout aussi bien $\overrightarrow{\text{grad}}\,\theta$.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

([1]) E. Gudefin et R. Husson, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3614.

([2]) J. Haug, *Diplôme d'Études supérieures*, Faculté des Sciences de Nancy, 1960.

([3]) H. S. Carslaw et J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in solids*, Clarendon Press, Oxford, 1959, p. 200.

(*Laboratoire d'Analogies de la Faculté des Sciences, 2, rue de la Citadelle, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

MAGNÉTISME. — *Variations d'aimantation provoquées par des tractions dans le domaine des contraintes élastiques.* Note (*) de MM. **Lucien Brugel** et **Guy Rimet**, transmise par M. Louis Néel.

On étudie, dans le domaine des contraintes élastiques, les variations d'aimantation produites par l'application et la suppression de champs et de contraintes sur des substances ferromagnétiques. Les résultats ne semblent pas s'interpréter en assimilant les contraintes à des champs fictifs équivalents et laissent prévoir la possibilité de mécanismes nouveaux.

Les contraintes élastiques provoquent, dans les substances ferromagnétiques, des variations d'aimantation qui dépendent essentiellement des processus successifs d'application ou de suppression du champ et de la contrainte. Un modèle d'interprétation a été proposé pour la première fois par W. F. Brown [1], dans le domaine de Rayleigh. Ce modèle a été repris

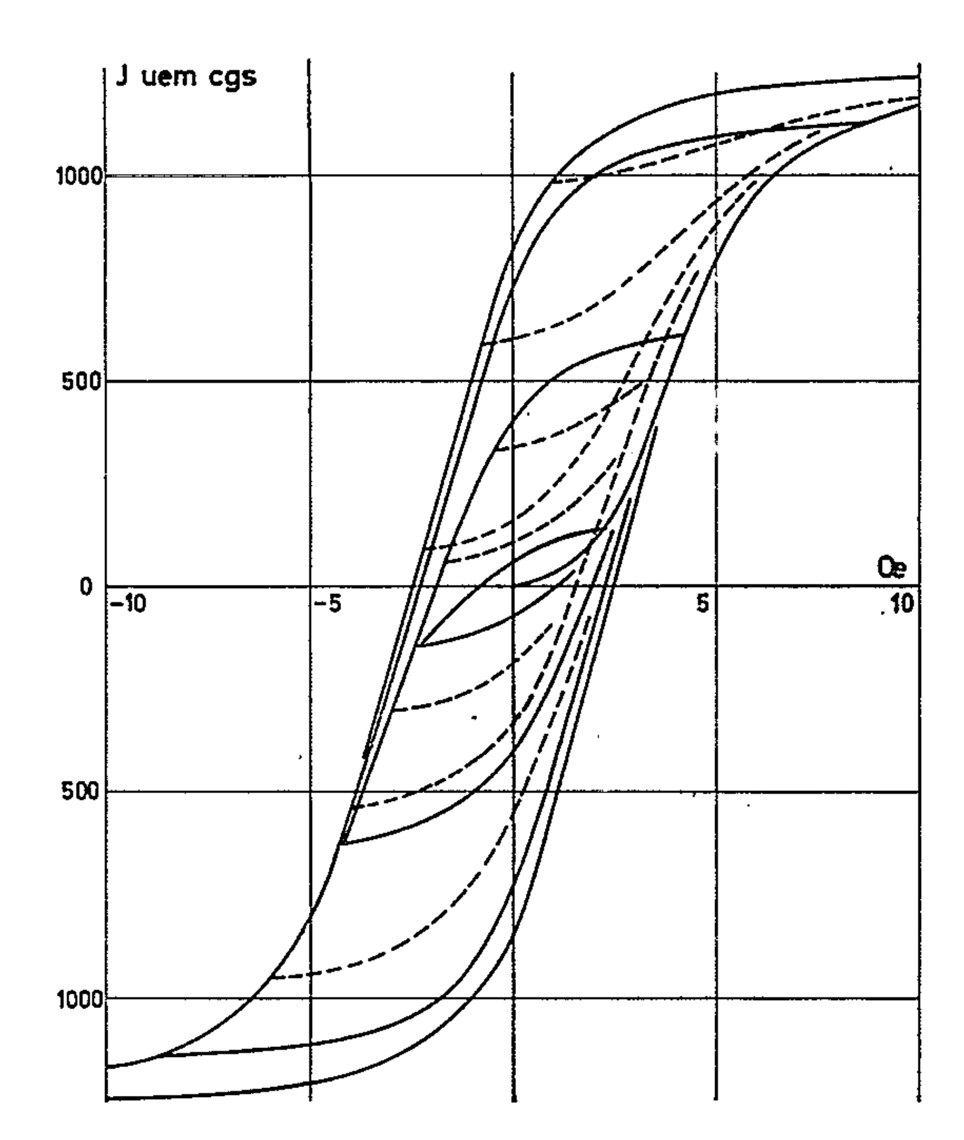


Fig. 1. — Courbes d'aimantation de l'Acier doux. $H_c = 2{,}5$ Oe.

et complété récemment par L. Néel [2] en utilisant un schéma d'hystérésis dans l'espace. Les auteurs assimilent les contraintes à des champs magnétiques fictifs, agissant uniquement sur les parois à 90° (substances dont les directions de facile aimantation coïncident avec les axes quaternaires). On peut ainsi calculer les effets correspondant aux différents processus opératoires. Notamment, on trouve que la variation d'aimantation provoquée par l'application d'un champ puis d'une contrainte (processus HP) est différente de celle obtenue si l'on inverse

l'ordre d'application de ces facteurs (processus PH); lorsque le champ équivalant à la contrainte est supérieur à deux fois le champ appliqué, ces variations doivent satisfaire l'inégalité (HP) $\leq$ 2(PH).

Les vérifications expérimentales de cette théorie ont été tantôt satisfaisantes [(3), (4)], tantôt décevantes [(5), (6)], le rapport (HP)/(PH) atteignant 5 ou 7. Mais les différents expérimentateurs opéraient avec des contraintes dont les ordres de grandeur étaient bien différents. Nous avons donc effectué, sur un acier doux, une étude systématique des divers processus, dans un domaine de contraintes suffisamment étendu pour avoir des résultats comparables avec ceux que nous venons de citer.

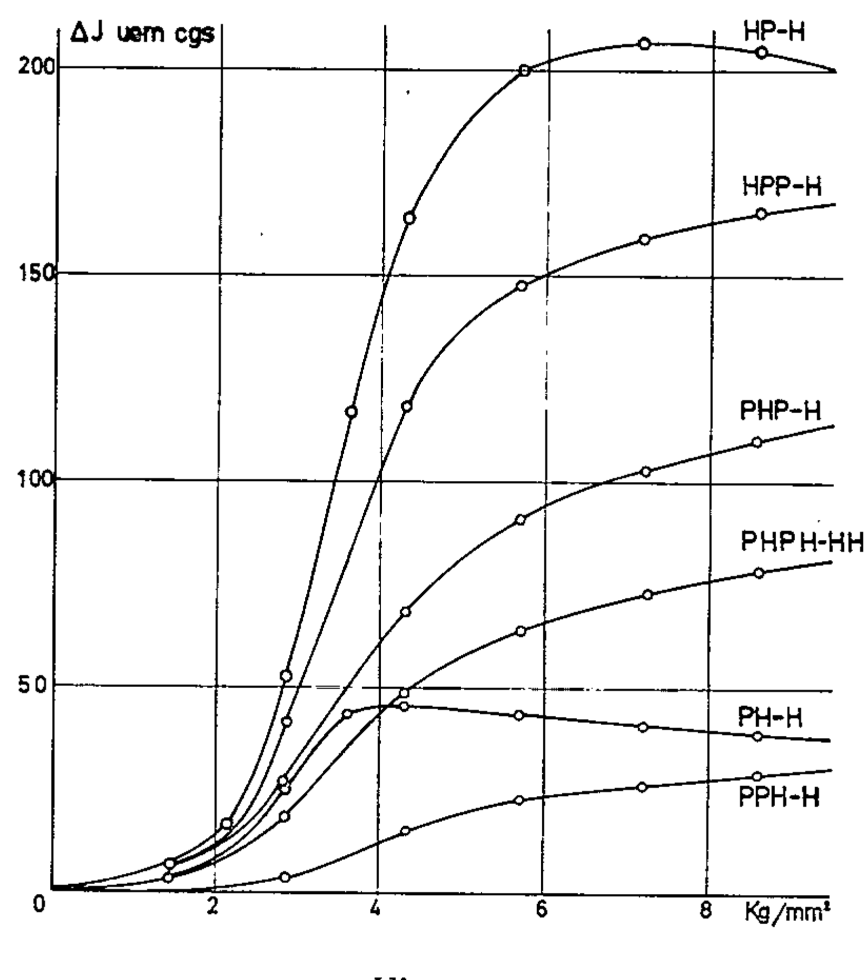


Fig. 2.

Champ : 0,5 Oe; (H) = 9,75 u. é. m.; (HH) = 1,75 u. é. m.; W_{0e} = 2,7 σ Kg/mm².

L'échantillon d'acier étudié a la forme d'un cylindre de 30 cm de long et de 2 mm de diamètre. Son champ coercitif est de 2,5 Oe et (dans le modèle des parois), à une contrainte de 1 kg/mm², correspond un champ fictif maximal de 2,7 Oe environ. On se fera une idée plus complète du comportement magnétique de la substance à l'aide des cycles d'hystérésis représentés sur la figure 1. L'état initial de l'échantillon sera toujours défini par une désaimantation, sous champ et contrainte nuls, au moyen d'un champ alternatif lentement décroissant jusqu'à zéro.

Les résultats de notre étude sont donnés par les courbes des figures 2 et 3, représentant la variation d'aimantation, produite par un processus donné, en fonction de la contrainte. L'aimantation de référence est : soit l'aimantation sous champ (H), soit l'aimantation rémanente (HH). Les courbes diffèrent notablement de celles obtenues dans le domaine de Rayleigh (1).

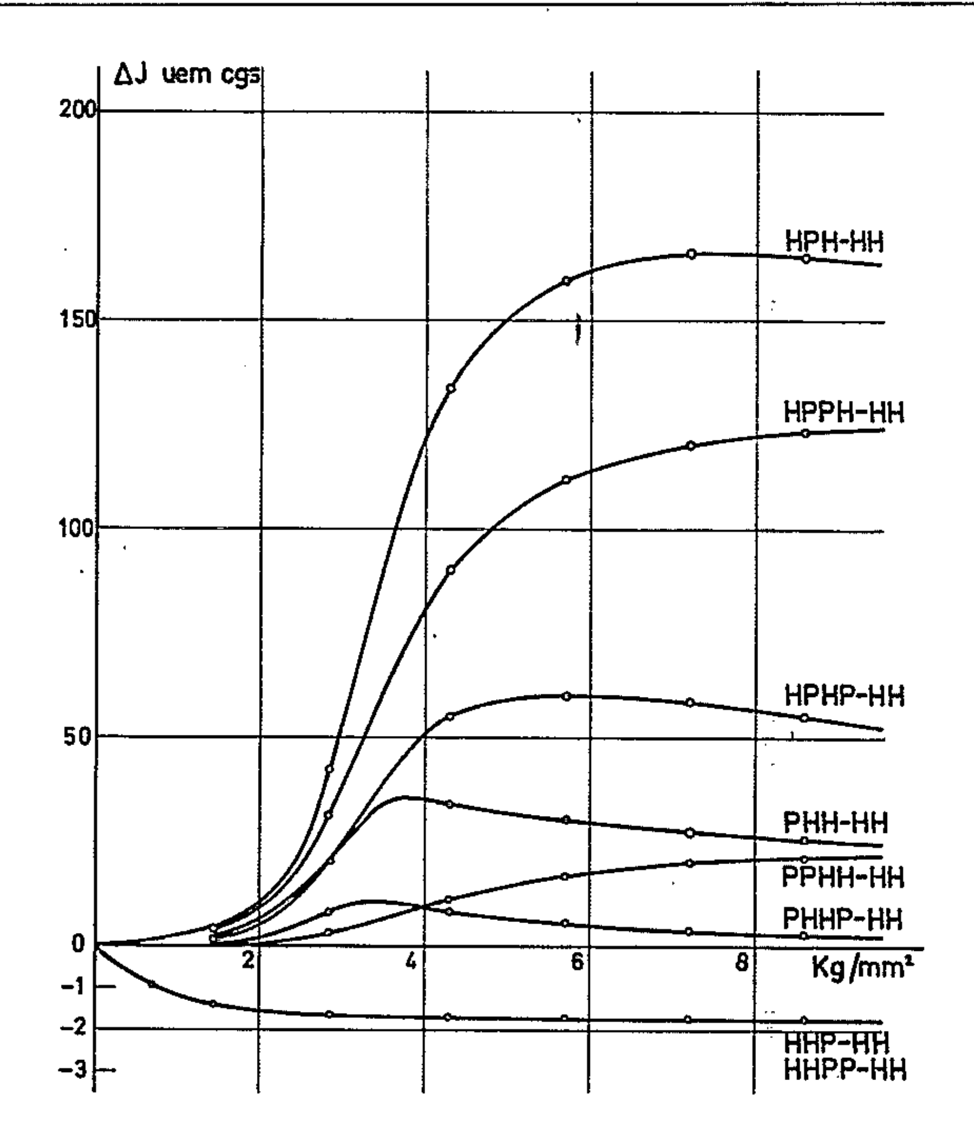


Fig. 3.

Champ : 0,5 Oe; (H) = 9,75 u. é. m.; (HH) = 1,75 u. é. m.; $W_{0e} = 2,7\ \sigma_{kg/mm^2}$.

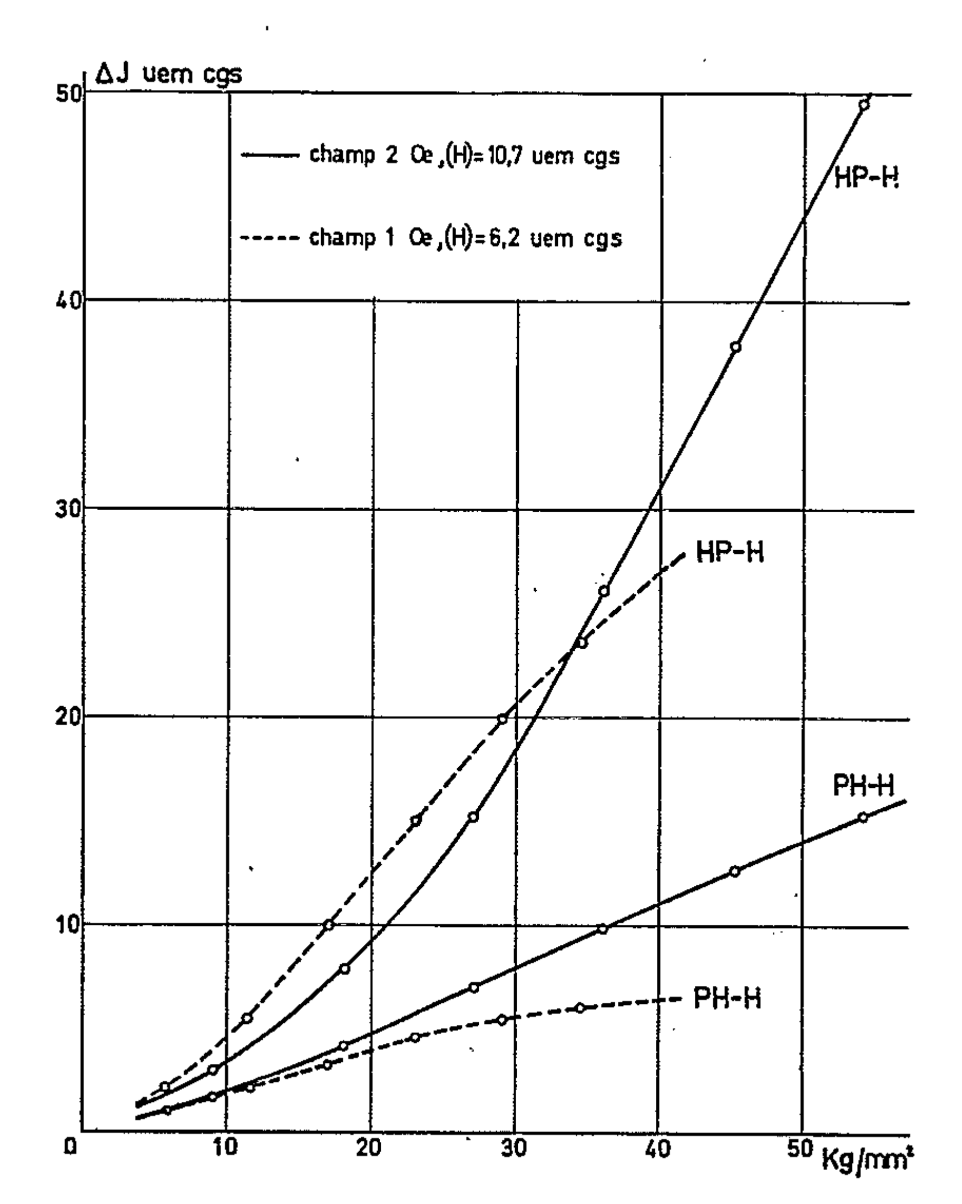


Fig. 4.

- - - - - - - Acier mi-doux, H_c = 9,3 Oe.

——— Acier mi-dur, H_c = 14,3 Oe.

On constate, notamment, que le rapport (HP)/(PH), qui est de l'ordre de 2 pour des tractions inférieures à 2,5 kg/mm², croît rapidement et atteint la valeur 5 vers 8 kg/mm².

Les mêmes phénomènes s'observent sur des substances magnétiquement plus dures, bien que les allures des courbes ne soient pas identiques. C'est ainsi que pour les contraintes utilisées nous n'avons pas toujours trouvé de maximums. La figure 4 représente, par exemple, les effets (HP) et (PH) pour deux échantillons d'acier de champs coercitifs 9,3 et 14,3 Oe.

Ces résultats expliquent les conclusions des différents expérimentateurs cités. Ils montrent surtout que le schéma des parois, dans sa forme actuelle, ne s'étend pas aux contraintes fortes. Le processus (HHP), par exemple, qui annule l'aimantation macroscopique (HH) de la substance conduit à penser que les contraintes fortes agissent également sur les parois à 180°. Lliboutry (⁵) arrivait déjà à cette constatation en étudiant l'effet des contraintes sur le traînage de fluctuation thermique. Un couplage magnétique (les variations microscopiques d'aimantation consécutives à une contrainte sont hétérogènes) peut expliquer partiellement cette action sur les parois à 180° mais reste insuffisant pour rendre compte des ordres de grandeur et de la valeur du rapport (HP)/(PH).

Il semble donc que des mécanismes différents se superposent à ceux mis en jeu dans le modèle des parois, et deviennent prépondérants aux fortes contraintes. Des études sont actuellement en cours sur ce sujet et feront l'objet de prochaines publications.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(¹) W. F. Brown Jr, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 147.
(²) L. Néel, *Conférences 3ᵉ Cycle*, Grenoble, 1959.
(³) L. Brugel, *thèse*, Grenoble, 1964.
(⁴) L. Brugel et G. Rimet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 897.
(⁵) L. Lliboutry, *thèse*, Grenoble, 1950.
(⁶) *Colloque sur la démagnétisation des navires* (O. T. A. N.), Brest, 1964; Communication de N. M. Ginsberg.

(*Laboratoire de Physique industrielle, Institut Polytechnique, 46, avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Étude expérimentale des oscillations de relaxation apparaissant aux bornes d'un thyratron* EC 50. Note (*) de Mlle **Marie-Louise Gaulard**, transmise par M. Louis Néel.

En nous basant sur la connaissance des courbes caractéristiques d'allumage et d'extinction d'un thyratron EC 50, nous étudions les conditions qui déterminent l'apparition de certaines anomalies de fonctionnement en régime d'oscillations de relaxation.

Soit le montage de la figure 1.

Nous appelons :

V_C la différence de potentiel (d.d.p.) aux bornes de la capacité;

V_P la d.d.p. entre plaque et cathode;

V_G la d.d.p. entre grille et cathode;

U la tension d'alimentation, v la tension de polarisation grille.

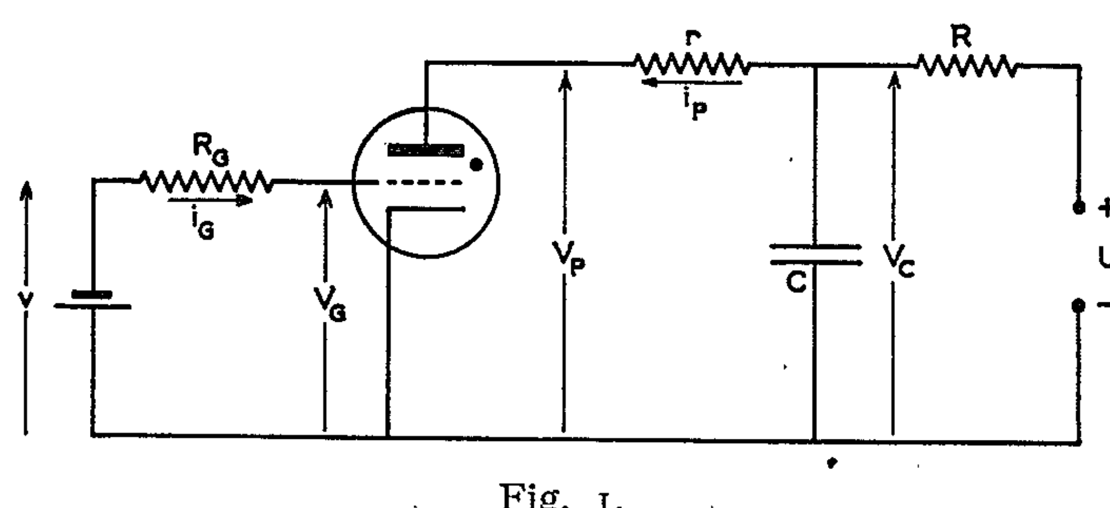


Fig. 1.

Dans tout ce qui suit, R est constant et égal à 100 kΩ.

Nous étudierons successivement le fonctionnement du montage dans les différentes conditions suivantes :

a. $v = -4{,}5$ V; $R_G = 10$ kΩ; $r = 10$ kΩ. — Si nous nous reportons aux courbes caractéristiques d'allumage et d'extinction ([1]) correspondant à ces conditions particulières et que nous reproduisons sur la figure 2*a*, nous pouvons prévoir les limites supérieure et inférieure des oscillations de relaxation. Dans notre exemple, v étant égal à $-4{,}5$ V, nous devons obtenir aux bornes de la capacité C une tension V_C en dents de scie limitée supérieurement par $E_1 = 120$ V et inférieurement par $E_2 = 60$ V à condition, bien entendu, de prendre pour la tension d'alimentation $U > E_1$. C'est effectivement ce que nous obtenons en fixant la valeur de C à 0,5 μF. Si, de plus, nous examinons sur l'écran d'un oscillographe, en même temps que la tension V_C, les tensions V_G et V_P, nous observons les courbes reproduites sur la figure 2*b*. Le tube étant bloqué, le condensateur se charge à travers la résistance R. Nous avons $V_P = V_C$ et $V_G = v$. Quand V_C atteint la tension d'amorçage, E_1, V_P chute brutalement tandis que V_G saute à une valeur moins négative.

Le condensateur se décharge dans le circuit composé du tube et de la résistance r et à tout moment durant la décharge l'équilibre s'établit de telle sorte qu'on ait :

$$V_C = r.i_P + V_P, \qquad v = R_G.i_G + V_G.$$

Quand V_C atteint la tension d'extinction E_2, le tube se bloque et à nouveau nous avons $V_P = V_C$, $V_G = v$. C'est ce que nous appellerons le régime normal d'oscillation.

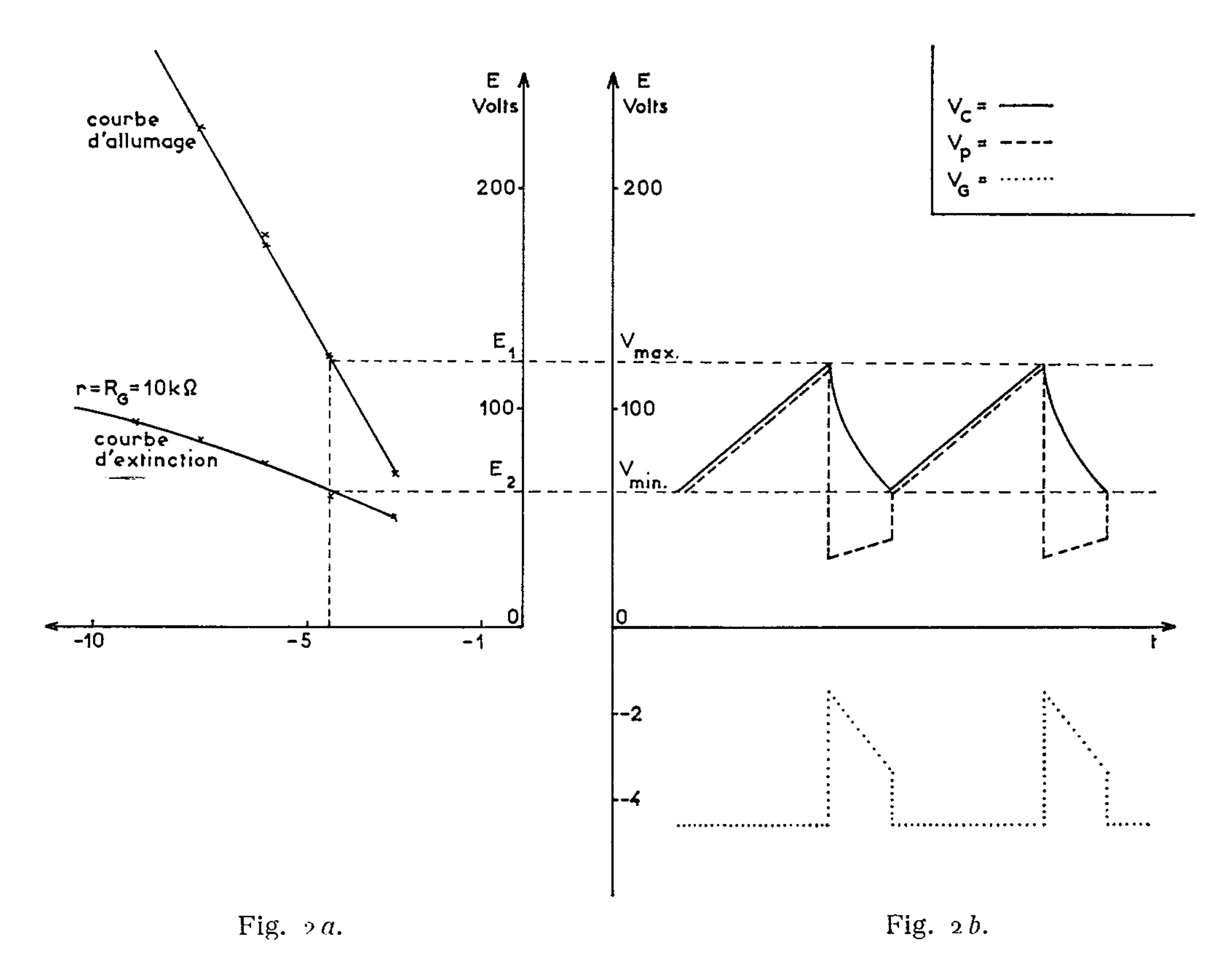


Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*.

Or, MM. J. Lagasse, R. Lacoste et G. Giralt ont montré (²) que la valeur de la tension minimale V_{min} apparaissant aux bornes d'un thyratron lors d'oscillations de relaxation pouvait tomber à une valeur très faible et même nulle et que ce phénomène se produisait quand la constante de temps du circuit de décharge $r.C$ était petite devant la valeur moyenne du temps de désionisation du gaz. Pour retrouver ce phénomène nous avons fait varier C de 1 à 0,001 μF et nous notons la valeur de la tension minimale V_{min} observée en fonction de la capacité. Nous obtenons la courbe 1 de la figure 3. C'est une droite parallèle à l'axe des capacités. Quelle que soit la valeur de C, V_{min} ne change pas. Quant à V_G, observé simultanément sur l'écran d'un oscillographe, il présente toujours l'aspect montré sur la figure 2*b*. Nous restons toujours ici dans le cas du régime normal.

b. $v = -4{,}5$ V; $R_G = 0$; $r = 10$ kΩ : Courbe 2 de la figure 3. — Quelle que soit la valeur de C, V_{min} est constant et égal à 90 V. Autant que nos moyens d'observation nous permettent de le voir, V_G est lui aussi constant et égal à $-4{,}5$ V.

c. $v = -4{,}5$ V; $R_G = 10$ kΩ; $r = 0$: Courbe 3. — Pour $C < 0{,}2$ μF, V_{min} subit une diminution sensible et passe de la valeur normalement prévue de 30 V à quelques volts pour $C = 0{,}001$ μF.

Pour toutes les valeurs de C l'examen de V_G nous montre une très forte impulsion positive coïncidant avec l'amorçage et dont la durée est de l'ordre de la microseconde. L'amplitude de cette impulsion est de $+100$ V pour $C = 1$ μF, elle décroît avec C pour atteindre $+8$ V pour $C = 0{,}002$ μF.

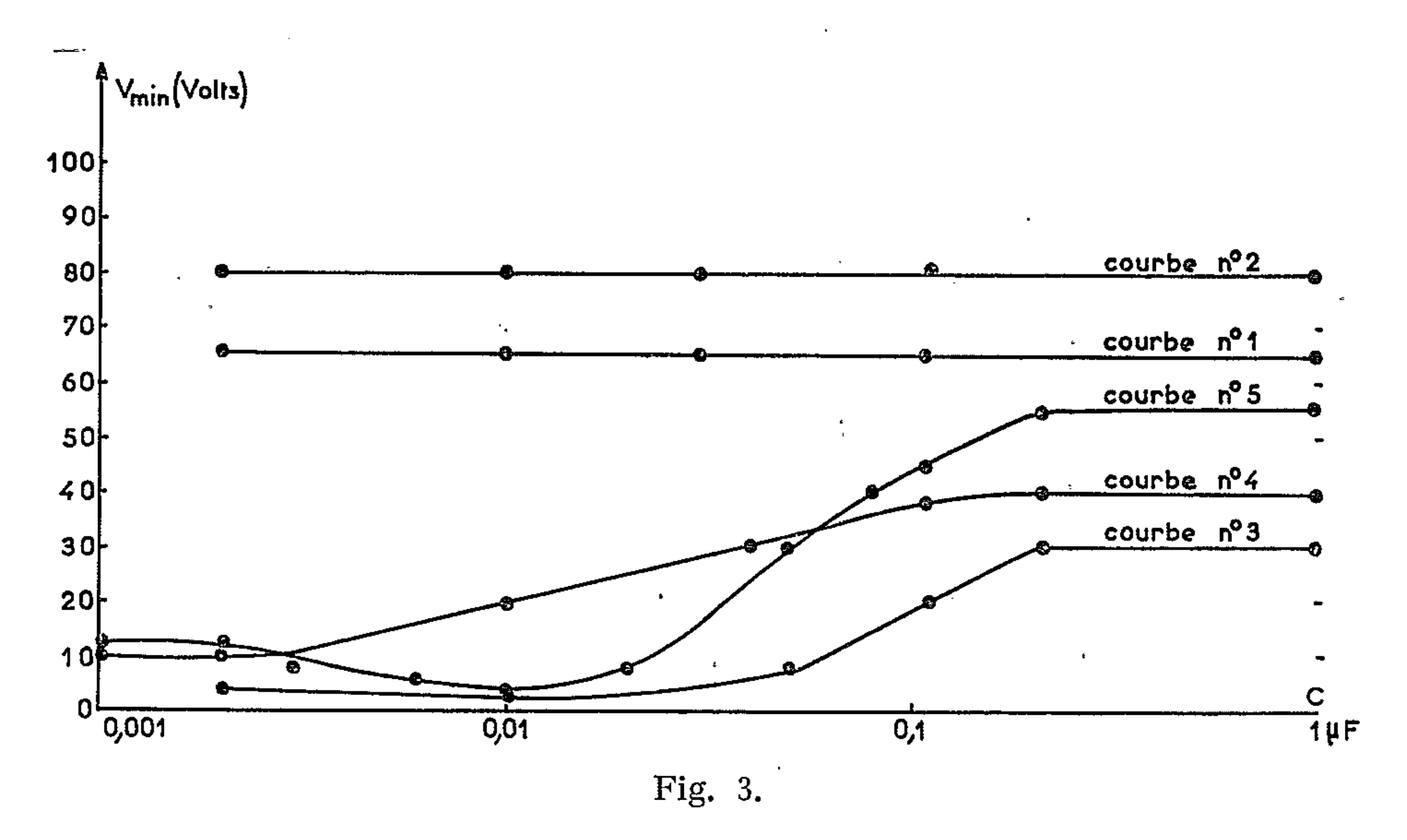


Fig. 3.

Cette impulsion pourrait être induite par le passage à travers la grille du front de l'onde du courant d'ions positifs qui se dirige vers la cathode.

d. $v = -9$ V; $R_G = 0$; $r = 0$: Courbe 4. — Pour $C < 0{,}2$ μF, V_{min} décroît. Nous notons encore sur la grille l'existence d'une impulsion positive d'une durée de quelques microsecondes coïncidant avec l'amorçage. Cette impulsion est beaucoup moins importante que précédemment : son amplitude est de quelques volts. Il n'y a plus dans le circuit grille que la résistance interne de la batterie v (~ 1 Ω).

e. $v = -9$ V; $R_G = 0$; $r = 0$: Courbe 5. — Mêmes remarques que pour *d.* Les phénomènes sont un peu plus accentués.

En nous mettant dans les conditions les plus éloignées du régime normal : $C = 0{,}01$ μF, $R_G = r = 0$, $v = -9$ V, nous constatons qu'un léger excès de chauffage de la cathode (quelques dixièmes de volt de surtension au chauffage filament) abaisse la valeur de V_{min} à *une valeur fortement négative* (-10 à -20 V) tandis qu'un défaut de chauffage de la cathode (quelques dixièmes de volt en moins pour la tension de chauffage filament) fait remonter V_{min} à $+30$ ou 40 V. Notons à ce sujet que G. Giralt et

Pham Huu Hiep avaient déjà signalé ([3]) l'importance de la stabilisation du chauffage du filament dans la détermination des plages de fonctionnement où une impulsion positive peut alternativement bloquer ou débloquer un thyratron.

Nous suggérons que la valeur négative constatée pour V_{min} peut être attribuée à l'arrivée subite sur l'anode des électrons accumulés sous forme de charge d'espace entre cathode et grille pendant la non conduction.

Tous ces résultats devraient permettre de poursuivre une analyse plus fine et plus serrée du processus d'amorçage et de désamorçage des thyratrons.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

([1]) M. L. Gaulard et R. Guillien, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1048.

([2]) J. Lagasse, R. Lacoste et G. Giralt, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 412.

([3]) G. Giralt et Pham Huu Hiep, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1368.

(*Laboratoire de l'École Nationale Supérieure d'Électricité et de Mécanique, 2, rue de la Citadelle, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Sur la théorie cinétique des plasmas.*
Note (*) de M. **Gerhard Diener**, présentée par M. Louis de Broglie.

On propose une généralisation de l'hypothèse adiabatique de Bogolioubov pour un plasma complètement ionisé susceptible d'oscillations instables ou faiblement amorties.

Afin d'établir une équation cinétique pour les plasmas complètement ionisés, on utilise en général un développement de la hiérarchie BBGKY pour les fonctions de corrélation tel que

$$(1)\quad \begin{cases} F_1(1) \equiv F(1) \equiv g_1(1); \\ F_2(12) = F(1)F(2) + g_2(12); \\ F_3(123) = F(1)F(2)F(3) + F(1)g_2(23) + F(2)g_2(31) + F(3)g_2(12) + g_3(123); \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots ; \\ \left(\frac{1}{V}\right)^n \int dx_1 \ldots dx_n F_n(1, \ldots, n) = 1 \qquad (dx = dr\,dv), \end{cases}$$

en connection avec une hypothèse adiabatique due à Bogolioubov (1). Elle suppose que toutes les fonctions caractérisant l'état du plasma atteignent des valeurs asymptotiques uniquement déterminées par la fonction de distribution $F(v)$ avant que celle-ci ait notablement changé. Cette hypothèse n'est plus valable quand il y a des oscillations de plasma instables ou lentement amorties.

Nous nous proposons de généraliser l'hypothèse de Bogolioubov pour un tel cas en supposant que toutes les fonctions ne dépendent du temps que par l'intermédiaire de $F(vt)$ et de $V(nkt)$, où $V(nkt)$ caractérise l'amplitude de l'oscillation de « polarisation » n et de vecteur d'onde k. Dans un plasma homogène les oscillations sont incohérentes et se manifestent seulement dans la fonction de corrélation g_2. Les fréquences d'oscillation $s_n(k) = -i\omega_n + \gamma_n$ (ω_n, γ_n réels) se déterminent par la relation de dispersion

$$(2)\qquad \varepsilon(ks_n) = 0, \qquad \varepsilon(ks) = 1 - ink\,\Phi(k).\int \frac{dv}{s + ik.v}\frac{\partial F}{\partial v},$$

où $\Phi(k) = \varphi(k)/m$, $\varphi(k)$ étant la transformée de Fourier du potentiel d'interaction, m la masse des particules, n leur densité. L'hypothèse adiabatique impose que le coefficient d'atténuation (ou d'amplification) γ_n soit une quantité petite

$$(3)\qquad \frac{\gamma_n}{\omega_n} \sim o(\alpha), \qquad \text{où} \quad \alpha = \frac{1}{nl_D^3}$$

sert de paramètre de développement (l_D est la longueur de Debye). De plus, nous décomposons F en $F = F_0 + \alpha\varphi$, F_0 ayant des fréquences purement réelles

$$(4)\quad \varepsilon_0(k, -i\omega_n) = 0, \quad \varepsilon(k, -i\omega_n) = -ink\,\Phi(k).\int \frac{dv}{i(k.v - \omega_n) + \delta}\,\alpha\frac{\partial\varphi}{\partial v}, \qquad \delta = +0.$$

D'autre part, les amplitudes $V(nk)$ s'obtiennent en appliquant l'opérateur de projection

$$(5)\qquad R(nk) = \operatorname*{Res}_{s \to -i\omega_n} \int dv\, P(sk) = \operatorname*{Res}_{s \to -i\omega_n} \frac{1}{\dfrac{d\varepsilon_0}{ds}} \int \frac{dv}{s + ik.v} \qquad (\text{Res} = \text{résidu})$$

aux deux coordonnées de la fonction de corrélation $g_2(v_1 v_2 k)$. Un opérateur équivalent était introduit par Dupree [2]. $P(sk)$ représente la solution de l'équation de Vlasov linéarisée sous la transformation Fourier-Laplace :

$$(6)\qquad \begin{cases} SP(sk) + T_0 P(sk) = I, \qquad T_0(k) = ik.v - ink\,\Phi . \dfrac{\partial F_0}{\partial v} \displaystyle\int dv; \\[2ex] P(sk) f(v) = \dfrac{1}{s + ik.v} \left[f(v) - \dfrac{ink\,\Phi . \dfrac{\partial F_0}{\partial v}}{\varepsilon_0(ks)} \displaystyle\int \frac{dv' f(v')}{s + ik.v} \right]. \end{cases}$$

Nous définissons

$$(7)\qquad \begin{cases} g_2 \equiv \alpha \tilde{g}_2 - \delta g_2, \qquad \alpha V(nk) = R(nk, 1)\, R(n-k, 2)\, \delta g_2(12\, k), \qquad V_0(nk) = RR\tilde{g}_2; \\[1ex] \dfrac{\partial F}{\partial t} = A, \qquad \dfrac{\partial V}{\partial t} = B, \end{cases}$$

où $\tilde{g}_2$ est la corrélation adiabatique habituelle donnée par

$$(8)\qquad (T(1) + T(2))\, \tilde{g}_2 = W(12)\, F(1)\, F(2);$$

$$Tf = v . \frac{\partial}{\partial r} f - O(12)\, F(1) f(2), \quad O(12) f(12) = -\frac{n}{m} \int dx_2 \frac{\partial \varphi(r_{12})}{\partial r_1} \frac{\partial f(12)}{\partial v_1},$$

$$W(12) = \frac{1}{\alpha m} \frac{\partial \varphi(r_{12})}{\partial r_1} \left(\frac{\partial}{\partial v_1} - \frac{\partial}{\partial v_2} \right).$$

Ces définitions étant posées, on tire de la hiérarchie BBGKY, après le développement en α et avec l'hypothèse adiabatique

$$(9)\qquad \frac{\partial}{\partial t} \to \mathcal{O} = \int dv\, A(v) \frac{\delta}{\delta F(v)} + \sum_n \int dk\, B(nk) \frac{\delta}{\delta V(nk)},$$

les équations suivantes :

$$(10)\qquad \begin{cases} A_i(1) = -O(12)\, g_2^i(12), \qquad g_2^i = \tilde{g}_2 \delta_{i1} + \delta g_2^i; \\[1ex] \mathcal{O}_{i'} g_2^{i-i'} + \displaystyle\sum_n^{1,2} [T_0(n)\, \delta g_2^i + T_1(n)\, \delta g_2^{i-1} + O(n3)\, g_3^i] - W g_2^{i-1} = 0; \\[1ex] \mathcal{O}_{i'} g_w^{i-i'} + \displaystyle\sum_n^{1,w} \Bigg[T_0(n)\, g_w^i + T_1(n)\, g_w^{i-1} \\ \qquad + O(n\, w+1) \Bigg(g_w^{i+1} + \displaystyle\sum_{\substack{m, m' > 1 \\ m+m' = w+1}} \sum_{\text{comb.}} g_m^{i'}(\ldots n)\, g_{m'}^{i-i'}(\ldots w+1) \Bigg] \Bigg) \\[1ex] \qquad - \displaystyle\sum_{k<l}^{1,w} w(kl) \Bigg[g_w^{i-1} + \displaystyle\sum_{\substack{m, m' \geqq 1 \\ m+m' = w}} \sum_{\text{comb.}} g_m^{i'}(\ldots k)\, g_{m'}^{i-i'-1}(\ldots l) \Bigg] = 0 \quad (w > 2); \\[1ex] V = RR\, \delta g_2^1, \qquad RR\, \delta g_2^i = 0 \qquad (i > 1), \end{cases}$$

où T_1 signifie $(T - T_0)/\alpha$. La somme sur i' n'est pas indiquée, et la somme $\sum_{\text{comb.}}$ s'étend sur toutes les manières de répartir les coordonnées sur g_m et $g_{m'}$. La dernière relation dans (10) est arbitraire, mais compatible avec les autres équations. En prenant la transformation de Fourier de la deuxième ligne de (10) par rapport à $r_1 - r_2$ et en appliquant $R(1)\,R(2)$ à celle-ci, on obtient les équations pour les B_i

$$\text{(11)}\quad B_i + \mathcal{D}_i V_0 = - RR\left[\sum_n (T_1(n)\,\delta g_2^i + O(n3)\,g_3^{i+1} - W g_2^i\right]_k + \mathcal{D}_{i'} RR g_2^{i-i'+1},$$

où la relation

$$R_n(1)\,R_n(2)\,[T(1) + T(2)] = (i\omega_n - i\omega_n)\,R_n R_n = 0$$

est utilisée. Dans le dernier terme de (11), $\mathcal{D}_{i'}$ n'opère que sur les deux R.

Ainsi nous avons obtenu un système d'équations complet. Dans une Note ultérieure, nous discuterons les divers ordres d'approximation de ces équations. Faisons remarquer dès maintenant que la méthode adiabatique présentée ici donne des résultats analogues au traitement à plusieurs échelles de temps utilisé par Frieman et Rutherford [3].

(*) Séance du 19 juillet 1965.

[1] N. N. Bogolioubov, *Problemy Dinamicheslcoï Teorii v statisticheskoï Fizike*, Tech. Press, Moscou, 1946.

[2] Th. Dupree, *Phys. Fluids*, 7, 1964, p. 923.

[3] E. Frieman et P. Rutherford, *Ann. Physics*, 28, 1964, p. 134.

(*Institut Henri Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Étude de la température Doppler dans une décharge toroïdale à l'aide d'un interféromètre Fabry-Perot multicanal.* Note (*) de MM. **Peter Platz** et **Joseph G. Hirschberg**, transmise par M. Francis Perrin.

On utilise un interféromètre Fabry-Perot multicanal pour mesurer la largeur Doppler de raies atomiques et de raies issues d'ions à charge multiple dans une décharge électrique à géométrie toroïdale. On en déduit une température atomique et ionique en tenant compte de divers effets parasites. On indique un processus possible pour le chauffage des atomes par les ions. On discute enfin la température des ions à charge multiple (O^{4+}) en faible proportion dans la décharge.

La mesure de l'énergie des ions à partir de l'élargissement des raies par effet Doppler dans les décharges toroïdales a déjà été faite par divers procédés, utilisation d'un spectrographe [(1) à (4)], d'un monochromateur nécessitant plusieurs décharges pour l'enregistrement d'un profil [(5), (6), (7)], enfin utilisation d'un interféromètre Fabry-Perot à balayage rapide n'utilisant qu'une seule décharge (8). Dans cette Note, nous décrivons les résultats obtenus à l'aide d'un interféromètre Fabry-Perot multicanal donnant à chaque instant le profil dans sa totalité [(9), (10)]. Nous étudions les raies H_β 4861 Å, He I 5016 Å, He II 4686 Å et O V 4925 Å pour deux conditions de mélange gazeux dans le tore TA 2 000 :

Condition A : $2{,}3.10^{-3}$ torr He + 6 % H_2 ou 4 % O_2;

Condition B : $1{,}4.10^{-3}$ torr H_2 + 26 % He ou 6 % O_2.

Dans le cas B l'intensité du courant dans la décharge atteint un maximum vers 150 μs avec un champ magnétique longitudinal de 1700 gauss (11). L'observation se fait perpendiculairement à l'axe du tore. Comme aucune résolution dans l'espace n'a été faite, chaque profil représente la superposition d'une éventuelle répartition radiale. Le calcul montre que, parmi tous les processus d'élargissement, l'effet Doppler est dominant. Pour chaque profil mesuré nous avons donc cherché la fonction gaussienne optimale correspondant aux points expérimentaux. La figure 1 montre respectivement un profil de H_β (décharge n° B 6, $t = 22{,}5$ μs) et de O V 4 925 Å (décharge n° B 9, $t = 110$ μs). Ils peuvent être considérés comme gaussiens à la précision des mesures. Un certain nombre de corrections doivent être faites avant de déduire de leur largeur une température Doppler. De la densité électronique mesurée spectroscopiquement (12) et de la théorie de Griem (13) nous déduisons l'effet Stark, qui n'est important que pour la raie H_β. Il augmente la largeur du profil Doppler de 10 à 15 %. Pour la raie He II 4 686 A nous avons introduit une correction pour la structure fine (14). Le profil instrumental est pris en considération dans tous les cas (10).

La figure 2 montre l'ensemble des résultats pour les deux conditions A (traits pointillés) et B (traits continus). Au début de la décharge nous

constatons la croissance de la température des neutres de 1,5 à 7 eV dans les intervalles de 8 μs (condition A) et 6 μs (condition B) respectivement. Les mesures sont limitées dans le temps par la disparition, due à l'ionisation des raies atomiques. Les ions de l'hélium une fois ionisé permettent de poursuivre la mesure de la température du plasma jusqu'à environ 40 eV. Dans la décharge à forte proportion d'hélium elle monte beaucoup moins vite (30 eV en 50 μs) que dans la décharge à fort pourcentage d'hydrogène (30 eV en 17 μs). Les mesures sur l'ion quatre fois chargé de l'oxygène sont rendues difficiles par le fait, que nous ne disposons que de raies d'assez faible intensité dans la bande spectrale de l'interféromètre (4 300-5 100 Å),

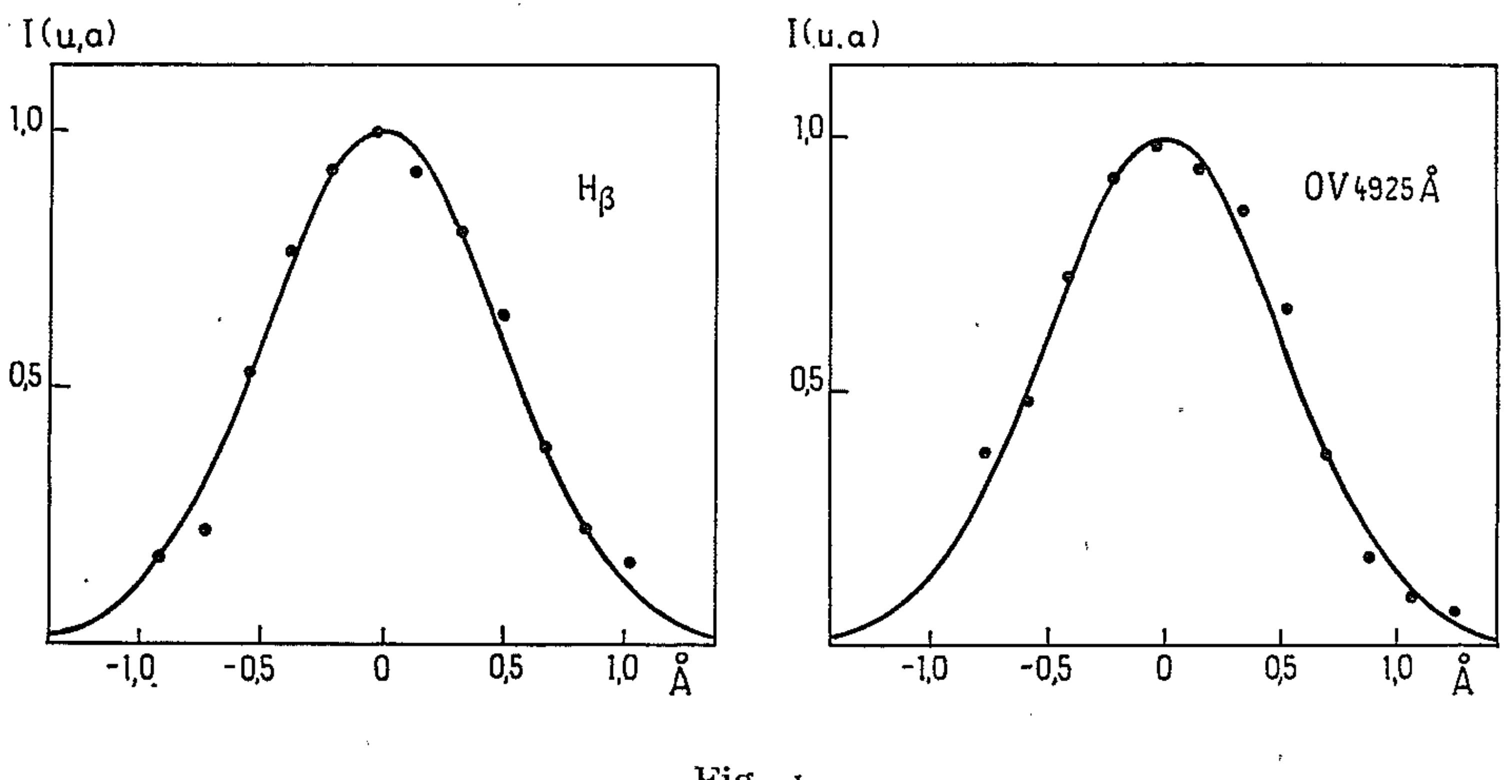


Fig. 1.

limitée par le revêtement multiélectrique des lames que nous avons utilisées. En outre, l'injection erratique d'oxygène par la paroi du tore n'a permis d'obtenir que quelques bons profils de la raie O V 4 925 Å. L'addition d'oxygène se fait après un grand nombre de décharges dans l'hydrogène pur, afin de nettoyer la paroi. Les mesures se font alors sur les quelques décharges qui suivent. Notons que l'azote qui présente ce phénomène à un degré considérablement moindre n'a pas de raies d'intensité suffisante pour permettre une mesure correcte. Pour cette raie, O V 4 925 Å, la gaussienne optimale (*fig.* 1 *b*) donne les températures indiquées sur la figure 2. Les températures tendent vers une limite de 80 eV (condition A) et de 150 eV (condition B).

L'interprétation des résultats sera assez qualitative par le fait que les températures obtenues représentent des moyennes sur le diamètre du tore. Cependant, nous pouvons faire les remarques suivantes. Les neutres sont chauffés par le processus d'échange de charge avec leurs propres ions, les sections efficaces σ étant de l'ordre de 2.10^{-15} cm^2 (He) et 4.10^{-15} cm^2 (H) ([15]). Si l'énergie cinétique transmise aux atomes reste

dans le volume de réaction, la température T^0 de ceux-ci doit croître selon la relation

$$\frac{dT^0}{dt} = N^+ (T^+ - T^0) \langle V\sigma \rangle,$$

dans laquelle T^+ est la température des ions, N^+ le nombre d'ions par centimètre cube et $\langle V\sigma \rangle$ le coefficient de réaction à la température T^+. Pour la décharge dans l'hélium on obtient par exemple à $t = 25$ μs un gradient de température de 3 eV.μs^{-1} tandis que la valeur expérimentale est 0,6 eV.μs^{-1} (à 30 % près). Le désaccord s'explique par le fait que le

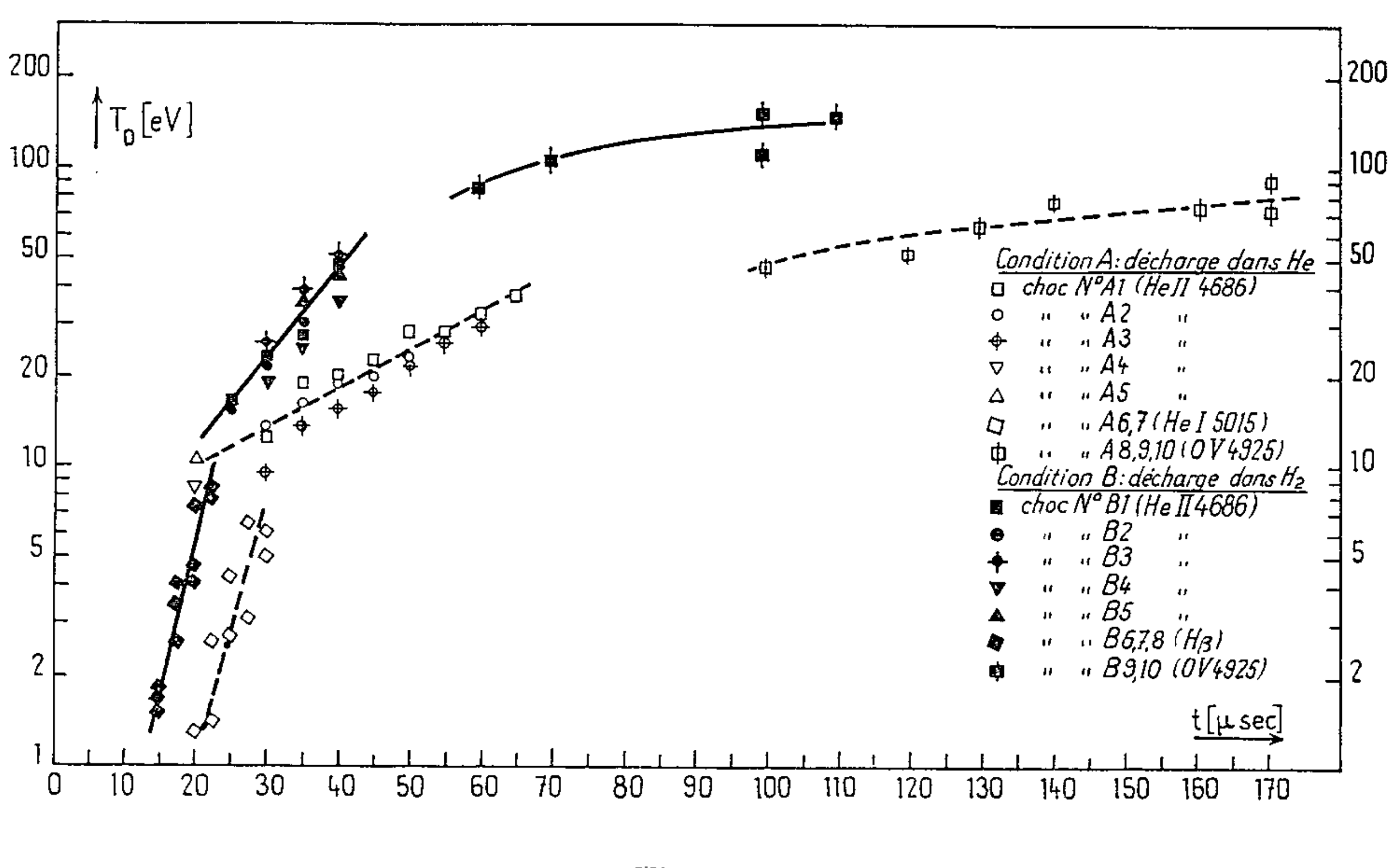


Fig. 2.

libre parcours moyen des atomes pour des chocs avec un atome ou un ion (9 cm) est comparable au rayon de la colonne de plasma (10 cm). Ils déposent ainsi une grande fraction de leur énergie aux parois. Ce processus représente une perte d'énergie considérable, qui dépasse les pertes par rayonnement au début de la décharge. Cette conclusion est également valable pour la décharge dans l'hydrogène, quoique l'explication du désaccord entre théorie (7 eV.μs^{-1} à $t = 20$ μs) et expérience (1 eV.μs^{-1}) soit moins satisfaisante. Les résultats obtenus avec l'hélium ionisé permettent d'estimer la précision de ces mesures de température. Les écarts des valeurs à un instant donné, qui ne dépassent que rarement 20 %, sont en grande partie dus à une reproductibilité imparfaite de la décharge (par exemple, le plasma de la décharge B 3 est systématiquement plus chaud que celui de la décharge B 4) aussi on peut dire qu'une détermination de la température Doppler à 10 % près doit être possible. Les résultats obtenus avec OV montrent que la température continue de monter après

l'ionisation complète de l'hélium. Il est cependant difficile de dire si cette température est vraiment celle du plasma. Les ions O^{4+} peuvent être chauffés par collisions avec les ions He^{++} (condition A) ou H^{+} (condition B) et leur température devra rester inférieure à celle des ions plus légers, les temps de relaxation étant de 5 et 10 μs respectivement. C'est le contraire dans le cas d'autres processus de chauffage qui ont été étudiés dans les décharges toroïdales. Pour le chauffage par perturbations à basse fréquence du champ électrique ([3]) la température des particules O^{4+} sera légèrement supérieure à celle des ions H^{+} ou He^{++}, tandis qu'elle est égale à celles-ci, si le processus le plus efficace est l'onde ionique se propageant le long de l'axe du tore ([5]), le taux de chauffage étant proportionnel à $Z^2 M^{-1}$.

Le fait que nous n'ayons pas effectué de mesures sur d'autres impuretés ne nous permet pas de décider laquelle des théories est la plus satisfaisante pour le tore TA 2 000. Cependant la figure 2 montre, qu'un éventuel écart des températures de l'oxygène quatre fois ionisé et des ions légers ne peut pas être considérable.

(*) Séance du 9 juin 1965.

([1]) T. E. Allibone et coll., *Proc. 2 nd U. N. Intern. Conf. P. U. A. E.*, Geneva, 32, 1958, p. 169.

([2]) G. N. Harding et coll., *Proc. 2 nd U. N. Intern. Conf. P. U. A. E.*, Geneva, 32, 1958, p. 365.

([3]) B. B. Jones et R. Wilson, *Nuclear Fusion*, 1962, suppl. Part. 3, p. 889.

([4]) C. Breton et L. Herman, *Proc. 4 th Intern. Conf. on Ionization Phenomena in Gases*, Uppsala, II, 1959, p. 972.

([5]) J. G. Hirschberg et R. W. Palladino, *Phys. Fluids*, 5, 1962, p. 48.

([6]) J. G. Hirschberg, *Phys. Fluids*, 7, 1964, p. 543.

([7]) C. Breton et J. G. Hirschberg, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 9, 1963, p. 321.

([8]) V. G. Koloshnikov, *Soviet Phys. Tech. Phys.* 9, 1964, p. 24.

([9]) J. G. Hirschberg, C. Breton et R. Chabbal, 3 *rd Sympos. Engineering Problems in Thermonuclear Research*, Munich, June 22-24, 1964.

([10]) J. G. Hirschberg et P. Platz, *Applied Optics* (à paraître).

([11]) C. Etievant et coll. *Proc. 4 th Intern. Conf. on Ionization, Phen. in Gases*, Uppsala, II, 1959, p. 967.

([12]) C. Breton, Rapport EUR-C. E. A.-F. C.-203.

([13]) H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, Mc. Graw Hill Inc. 1964.

([14]) K. Weimer, Techn. Memo 42, Princeton University Plasma Physics Laboratory Report, 1959 (revised 1964).

([15]) E. W. Mc Daniel, *Collision Phenomena in Ionized Gases*, John Wiley and Sons, Inc. 1964.

(*C. N. R. S., Laboratoire Aimé Cotton, Bellevue, Seine-et-Oise,*
Association EURATOM-C. E. A. sur la Fusion Contrôlée,
Fontenay-aux-Roses, Seine
et *Plasma Physics Laboratory,*
Princeton University, Princeton N. J., U. S. A.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Méthode de mesure de la température électronique dans la phase d'ionisation d'une décharge pulsée dans l'hydrogène.* Note (*) de MM. **Claude Breton** et **Jean-Louis Schwob**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie théoriquement l'évolution des raies de l'hydrogène au cours d'une décharge à l'aide d'un modèle d'ionisation tenant compte de la dissociation des molécules et de la réabsorption des raies atomiques. On note le rôle important de la dissociation sur le moment d'émission des raies. De cette étude on déduit une mesure de la température électronique à partir de la position dans le temps du maximum d'intensité de H_β.

On considère les phénomènes transitoires conduisant, à partir d'un gaz d'hydrogène à un plasma homogène de protons et d'électrons. Il a été montré [(1), (2)] que la dissociation des molécules et la réabsorption des raies atomiques, étudiées séparément, affectent sensiblement le temps d'ionisation. Ces deux processus ont des effets inverses. La dissociation conduit à un temps d'ionisation plus long que celui calculé à l'aide d'un modèle simplifié (3) supposant que l'ionisation se fait par chocs d'électrons à partir du niveau fondamental au sein d'un gaz atomique. Au contraire, la réabsorption des raies accélère l'ionisation.

Nous tiendrons compte ici de ces deux processus simultanément. Soient N/2 le nombre initial de molécules par centimètre cube et n_{H_2}, n_p, n_e et $n_{H_2^+}$ le nombre de molécules, d'atomes excités sur le niveau p, d'électrons et d'ions moléculaires par centimètre cube à chaque instant. Nous utiliserons les densités relatives définies par les relations $\nu = n_{H_2}/N$, $u_p = n_p/N$, $x = n_e/N$ et $y = n_{H_2^+}/N$. La combinaison des deux systèmes d'équations établis précédemment [(1), (2)] donne, en utilisant les mêmes notations :

$$\frac{dv}{dt} = -Nxv(Q_a + Q_b),$$

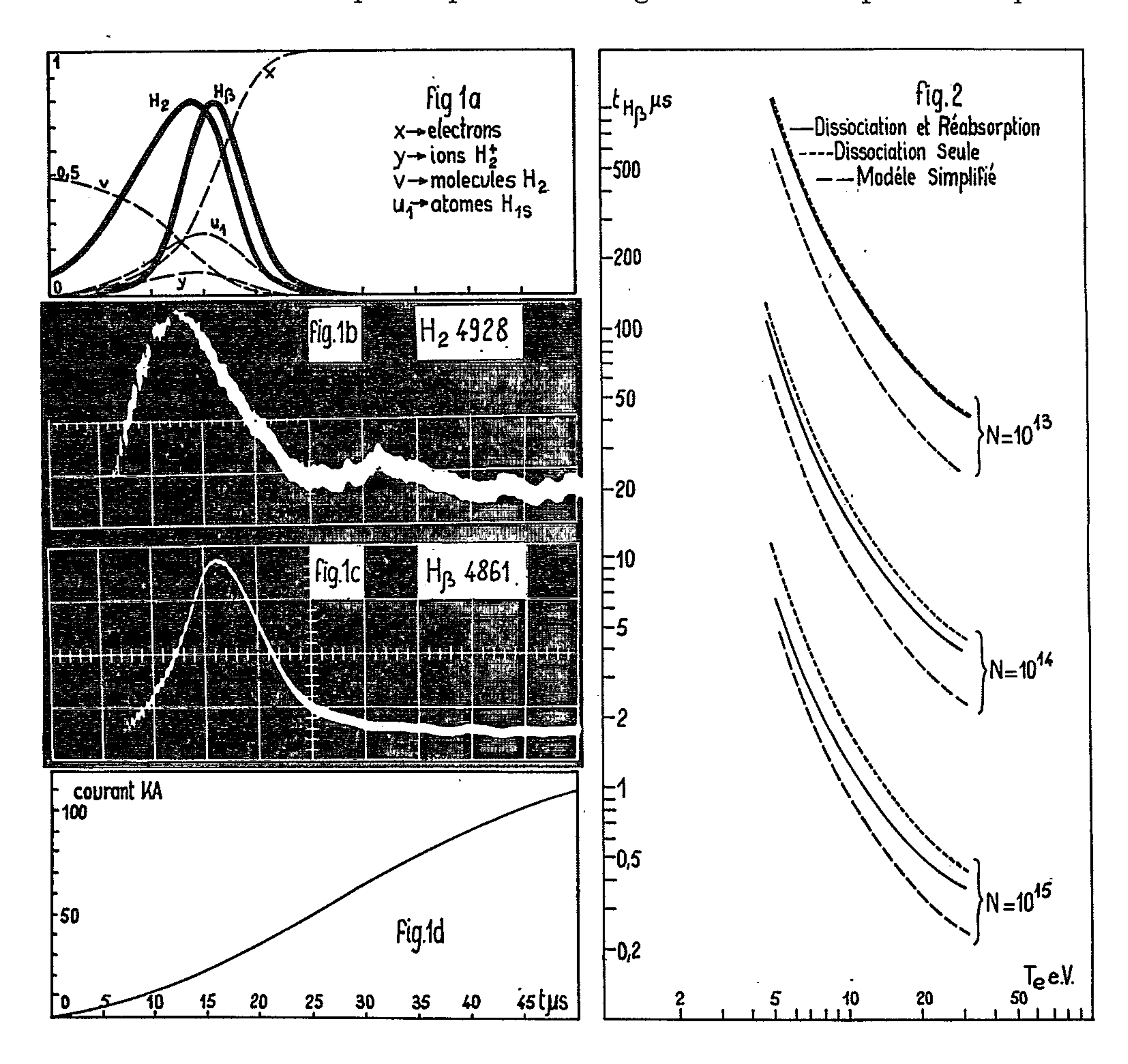
$$\frac{d\nu}{dt} = Nx(vQ_b - yQ_c),$$

$$\frac{du_1}{dt} = Nx\left[2vQ_a + yQ_c + \sum_{k=2}^{k\to\infty} u_k C_{1k} Q_{1k} - u_1\left(S_{1\infty} + \sum_{k=2}^{k\to\infty} Q_{1k}\right)\right] + \sum_{k=2}^{k\to\infty} u_k A_{k1} T_{1k},$$

$$\frac{du_j}{dt} = Nx\left[\sum_{i=1}^{i=j-1} u_i Q_{ij} + \sum_{k=j+1}^{k\to\infty} u_k C_{jk} Q_{jk} - u_j\left(S_{j\infty} + \sum_{k=j+1}^{k\to\infty} Q_{jk} + \sum_{i=1}^{i=j-1} C_{ij} Q_{ij}\right)\right]$$
$$+ \sum_{k=j+1}^{k\to\infty} u_k A_{kj} T_{jk} - u_j \sum_{i=1}^{i=j-1} A_{ji} T_{ij}, \qquad \text{avec} \quad j \geq 2,$$

$$x + 2v + y + \sum_{p=1}^{p\to\infty} u_p = 1.$$

Les paramètres du système sont le diamètre D de la décharge et la température T_H des atomes figurant dans l'expression du coefficient moyen de transmission T, le degré d'ionisation initial x_0, la densité atomique initiale N et la température électronique T_e dont dépendent les coefficients de réaction S et Q. On suppose T_e constant pendant la période d'ionisation. Notons qu'on peut avantageusement remplacer T par la



fonction $P(\tau_D)$, très voisine, représentant le coefficient moyen de transmission le long d'un diamètre et dont l'expression est plus simple ([3]). Le système a été résolu numériquement à l'aide d'un modèle atomique à cinq niveaux, pour différentes valeurs des paramètres. La figure 1 *a* montre les résultats pour

$$D = 24 \text{ cm}; \quad kT_H = 1,5 \text{ eV}, \quad x_0 = 10^{-2}, \quad N = 10^{14} \text{ cm}^{-3} \quad \text{et} \quad kT_e = 9,5 \text{ eV},$$

I_{H_2} et I_{H_β} représentent l'intensité théorique d'une raie moléculaire et de la raie H_β en unités arbitraires. Désignons par $t_{1/2}$ le temps de demi-ionisation ($x = 0,5$) et par t_{H_β} l'instant où l'intensité de H_β est maximale. Sur la figure 1 *a* nous avons $t_{1/2} = 17$ μs et $t_{H_\beta} = 17$ μs; dans les mêmes

conditions le modèle simplifié donne $t_{1/2} = t_{H_3} = 11\ \mu s$ et en tenant compte de la dissociation seule, $t_{1/2} = 21\ \mu s$ et $t_{H_3} = 22{,}5\ \mu s$. De façon générale il est à noter que les effets combinés de la dissociation et de la réabsorption sur la vitesse moyenne d'ionisation et sur le moment de passage par le maximum d'intensité des raies atomiques ne se compensent que partiellement, la dissociation gardant un rôle prédominant même pour des densités élevées.

Mesure de la température électronique. — Si l'on connaît les paramètres D, T_H, N et x_0, il est possible de déterminer par la mesure simple de t_{H_3}, la température électronique pendant la phase d'ionisation d'une

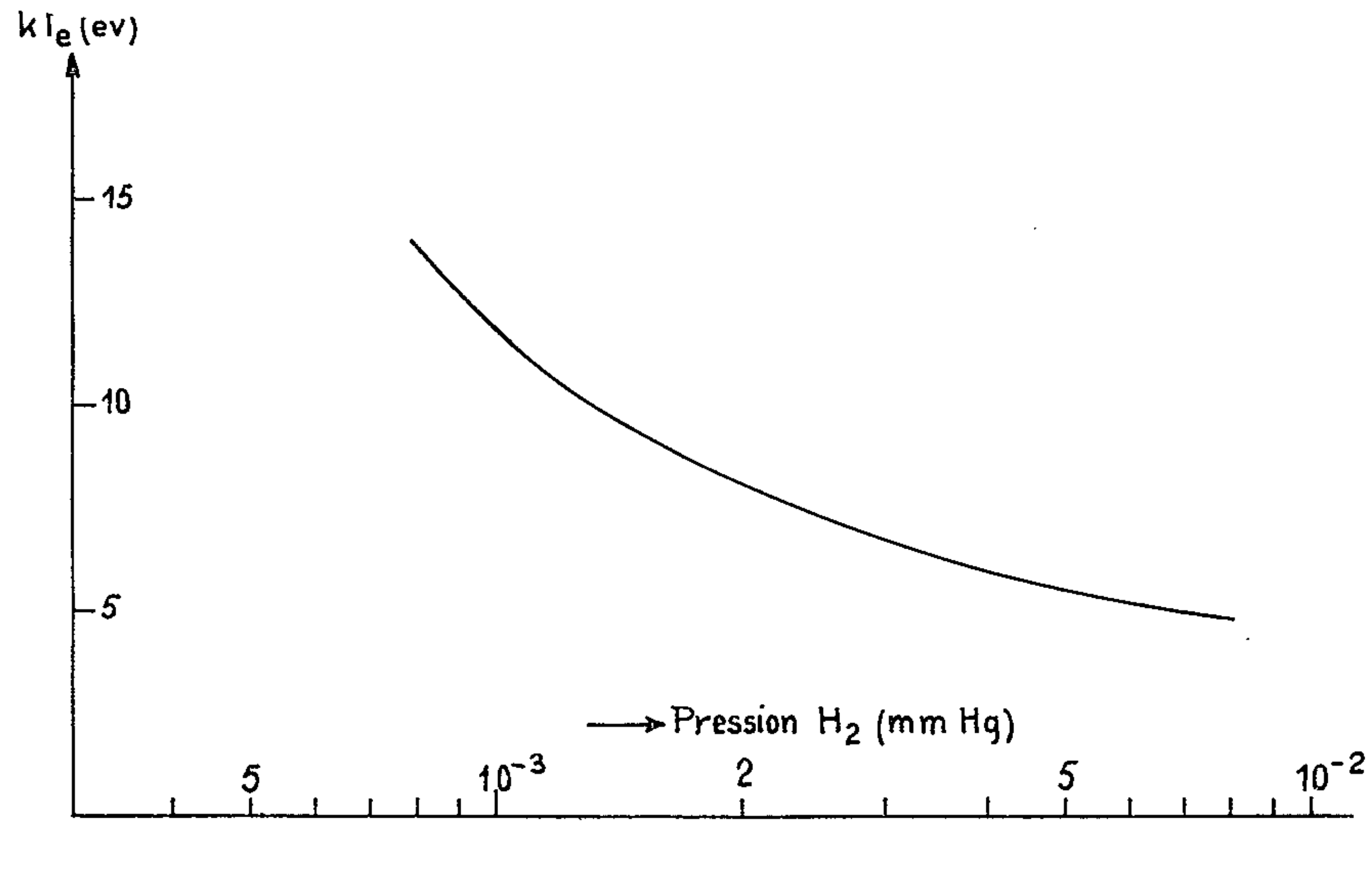


Fig. 3.

décharge dans l'hydrogène. Notons qu'il n'est pas nécessaire de connaître T_H avec précision. Dans le cas d'une décharge dans le tore TA 2000 ([4]) on a $D = 24$ cm, kT_H moyen $= 1{,}5$ eV et $x_0 \simeq 10^{-2}$. T_H est mesuré par élargissement Doppler des raies ([5]), N est donné par la pression de remplissage p_{H_2} et x_0 est obtenu à partir d'une mesure par interférométrie U. H. F. ($\lambda = 4$ cm) de la densité électronique dans la prédécharge. On a représenté sur la figure 2 les courbes théoriques de t_{H_3} en fonction de T_e pour différentes valeurs de N, en supposant les valeurs expérimentales mentionnées ci-dessus pour les autres paramètres. Les figures 1 *b* et 1 *c* présentent l'évolution des raies H_2 4928 Å et H_β observées sur TA 2000 pour $N = 10^{14}\ cm^{-3}$; la figure 1 *d* montre le courant dans le plasma. Sur l'oscillogramme 1 *c* on observe $t_{H_3} = 17\ \mu s$, ce qui conduit, d'après la courbe $N = 10^{14}$ sur la figure 2, à $kT_e = 9{,}5$ eV. On montre sur la figure 3 la courbe T_e (p_{H_2}) dans TA 2000, obtenue en appliquant cette méthode.

Dans cette étude, nous avons supposé T_e constant pendant la période d'ionisation. En fait, la température est vraisemblablement croissante, mais nous admettrons que cette mesure fournit une température moyenne pendant la phase d'ionisation de l'hydrogène qui est courte devant la durée de la décharge, ce qui permet ainsi de définir une température initiale.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) C. Breton, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3648.

([2]) C. Breton et J. L. Schwob, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 461.

([3]) C. Breton, *Proc. 5th Int. Conf. on Ionization Phenomena in Gases*, Munich, 1961 (North Holland Publishing Comp.).

([4]) C. Étiévant et coll., *Proc. 4th Int. Conf. on Ionization Phenomena in Gases*, Uppsala 1959.

([5]) P. Platz et J. G. Hirschberg, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1207.

(Cl. B. : *Groupe de Recherches de l'Association EURATOM-C. E. A. sur la Fusion, Fontenay-aux-Roses, Seine*
et J.-L. S. : *Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Analyse locale par sonde électrique d'un plasma de césium produit par ionisation de contact.* Note (*) de MM. **Marceau Felden**, **Robert Haug** et **Claude Patou**, présentée par M. Francis Perrin.

Les auteurs ont étudié localement les paramètres d'un plasma alcalin, obtenu par ionisation de contact, avec deux types de sondes. Ils se sont heurtés à des difficultés pour obtenir des caractéristiques de sondes exploitables. Ils envisagent quelques solutions possibles pour résoudre ce problème.

Introduction. — Les expériences ont été réalisées sur une machine (1) dans laquelle un métal alcalin, ici du césium, vient s'ioniser sur une surface chaude (diamètre : 40 mm) dont la température variable peut atteindre 2 100° K. Une sonde électrique coaxiale mobile est placée au centre du collecteur. Enfin, dans l'espace interélectrodes se trouvent deux sondes électriques mobiles. La pression de césium dans l'enceinte est fixée par le contrôle de la température d'un point froid extérieur à la machine et l'on peut aisément aller jusqu'à 10^{-1} torr.

Analyse par sonde. — La théorie et l'utilisation de ces sondes sont bien connues [(1), (2), (3)], mais l'exploitation des résultats nécessite certaines hypothèses.

Rappelons qu'on étudie le courant collecté par la sonde, en fonction de la tension appliquée; on en tire une courbe caractéristique analogue à celle de la figure 2. La partie intéressante de cette courbe est celle qui est située entre les deux paliers de saturation puisque, dans le cas d'une distribution maxwellienne des vitesses et d'une faible pression on a le courant collecté qui est de la forme

$$i_{-} = C n_{-} \sqrt{T_{-}} \exp\left(-\frac{eV}{KT}\right),$$

où C est une constante qui dépend de la surface de collection; n_{-} est la densité des électrons de charge e et de température T_{-}; k est la constante de Boltzmann.

On pose

$$V = V_s - V_p,$$

où V_s est la différence de potentiel entre le niveau de Fermi de la sonde et celui de l'émetteur (référence); V_p est le potentiel du plasma (potentiel à partir duquel tous les électrons, quelle que soit leur énergie, peuvent atteindre la sonde).

De cette relation on peut tirer la température des électrons puisque

$$\frac{d(\mathrm{Log}_e i)}{dV} = -\frac{e}{KT_{-}}.$$

On peut aussi calculer leur vitesse moyenne et leur densité n_{-} car au potentiel de plasma, qui se détermine par le maximum de la fonc-

tion d^2i/dV^2, on a l'intensité i_0 qui est telle que

$$n_- = \frac{1}{C\sqrt{T_-}} i_0.$$

Enfin, on peut obtenir le potentiel de paroi V_L, ou potentiel flottant, qui est défini par la valeur du potentiel V pour lequel le courant collecté par la sonde est nul. Connaissant ce potentiel on peut calculer la vitesse moyenne des charges positives et leur température [(2), (3)] mais dans notre cas l'imprécision est grande.

Résultats expérimentaux. — L'interprétation des mesures de sondes est délicate car, outre une théorie nécessitant des approximations, la présence

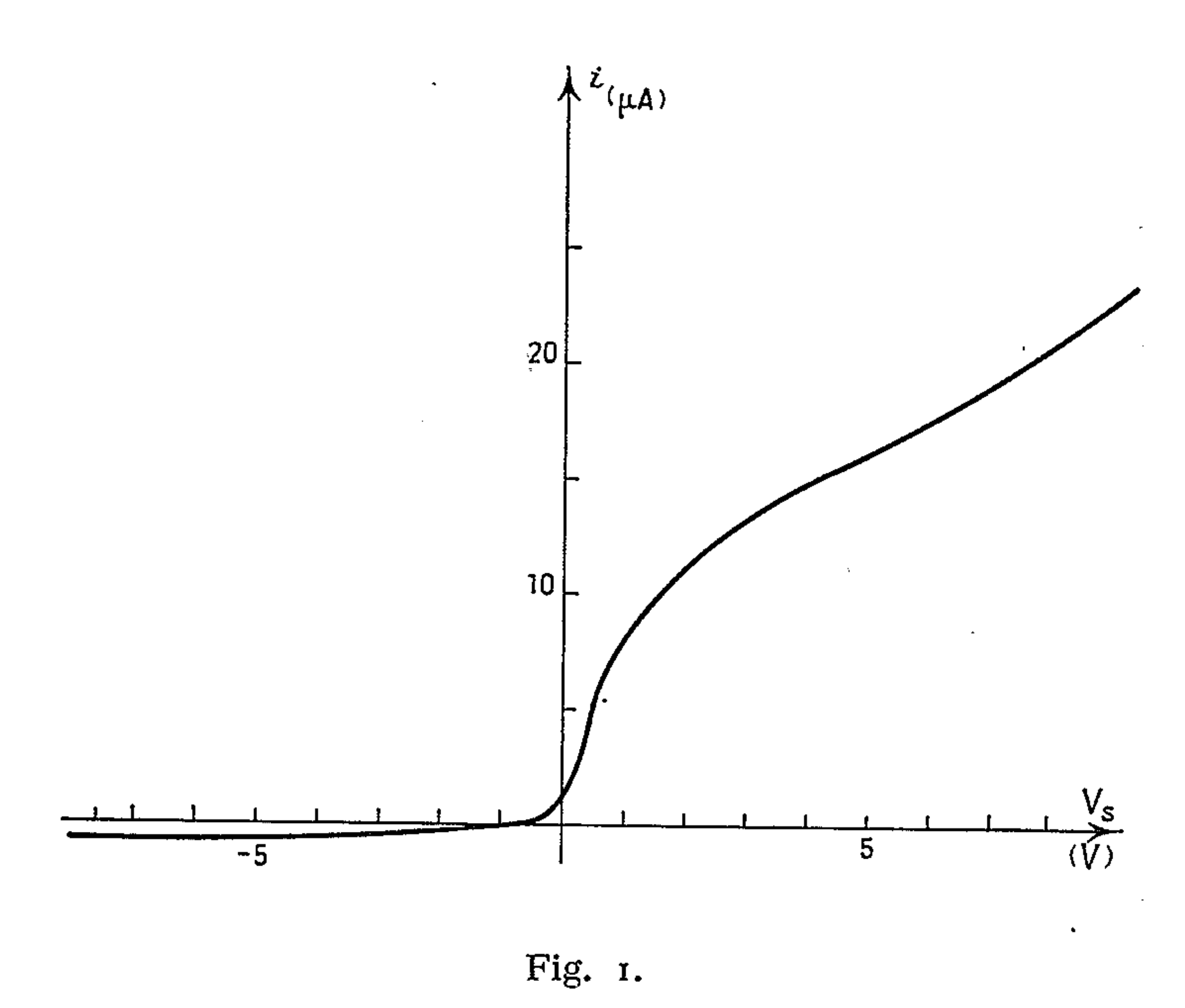


Fig. 1.

de ce dispositif mécanique perturbe le plasma (3). De plus, si la partie collectrice est suffisamment chaude, elle devient une source d'émission secondaire et le potentiel d'extraction est mal défini. Nous avons fait des mesures avec un dispositif analogue à une sonde mais nous avions remplacé la partie collectrice par un thermocouple, nous avons alors constaté que la température pouvait atteindre 1100° K à une distance de 7 mm de l'émetteur dont la température T_E était égale à 1900° K.

Nous pouvons supposer que, dans certaines conditions expérimentales, l'extrémité de la sonde peut avoir une température plus élevée et des courants parasites peuvent s'établir dans la substance isolante.

Le recouvrement de l'électrode collectrice par du césium dépend de la température (2) et comme celle-ci varie, on ne peut pas définir avec précision le travail de sortie des électrons si l'on ne connaît pas la température de l'extrémité de la sonde. De plus une surface métallique recouverte par

du césium peut émettre un courant électronique important, même à une température de l'ordre de 900°K à cause du faible travail de sortie du césium; ce courant perturbe la courbe caractéristique de la sonde. Comme la puissance dissipée sur l'électrode collectrice varie en cours de mesure, il faut faire un balayage rapide pour que la température reste sensiblement constante. On utilise une méthode d'analyse en impulsions analogues à celle de Vaymouth (5).

Nous avons observé que la comparaison de deux mesures, obtenues par deux sondes différentes, est souvent délicate à cause des variations thermiques consécutives aux variations de position relative des deux sondes.

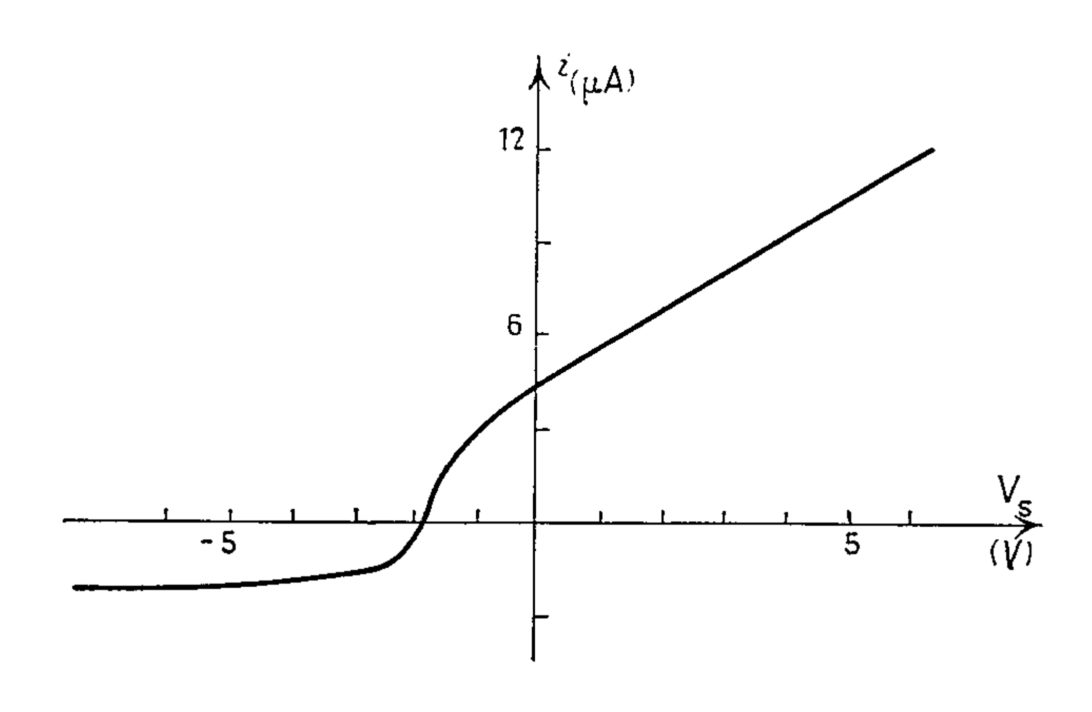


Fig. 2.

Le mode de production de plasma par ionisation de contact permet d'obtenir une grande densité d'ions et la caractéristique de sonde qu'on obtient est différente de celles qui sont observées en décharge.

Nos premières expériences ont été réalisées avec un simple fil de tungstène gainé d'alumine sauf en son extrémité. La pression de césium était faible (voisine de 10^{-6} torr) et nous avons opéré pour plusieurs températures d'émetteur, pour plusieurs distances émetteur-collecteur d et pour différentes positions de sonde.

La figure 1 représente un exemple de caractéristique dans les conditions suivantes :

$$T_E = 1900^\circ K, \qquad d = 7\ \text{mm}, \qquad P_{Cs} = 10^{-6}\ \text{torr};$$

température de l'électrode collectrice : 1050°K;
surface de collection de la sonde : 3 mm².

Cette courbe montre qu'il n'existe pas, dans nos conditions expérimentales, de palier de saturation électronique, ce qui semble dû au fait que l'électrode collectrice était cylindrique. Par contre, le palier de saturation ionique est très net.

Les résultats concernant le plasma sont les suivants :

Température électronique T_- : 3 000° K;

Densité électronique n_- : 2.10^9 électrons par centimètre cube;

Potentiel de plasma V_p : + 0,70 V;

Potentiel de paroi V_L : — 0,56 V.

Nous n'avons pas obtenu d'autres paramètres car l'imprécision est trop élevée.

On a observé que ce type de caractéristiques se conserve sensiblement tant que la pression de césium reste faible. Par contre, elle change de forme et devient inexploitable quand on augmente la pression de césium ou la température de l'émetteur.

Nous avons alors construit des sondes coaxiales blindées. Ce montage permet d'éliminer les courants de fuite de l'isolant. Les caractéristiques possèdent des paliers de saturation comme on peut le voir sur la figure 2 qui représente une caractéristique définie dans les conditions suivantes :

Température émetteur T_E : 1500° K; $d = 15{,}24$ mm;

Pression de césium P_{Cs} : 10^{-5} torr;

Température de l'électrode collectrice : $T_S = 900$° K;

Surface de collection de la sonde : 2 mm^2.

Dans ce cas, les paramètres du plasma sont les suivants :

Température électronique T_- : 1500° K;

Densité électronique n_- : 3.10^8 électrons par centimètre cube;

Potentiel de plasma V_p : — 0,95 V;

Potentiel de paroi V_L : — 1,87 V.

Dans ce cas, si l'on augmente la pression de césium les courbes restent valables mais il est nécessaire de résoudre le problème de la température de l'électrode collectrice.

Conclusion. — Nous avons observé que les sondes constituées simplement d'un fil partiellement gainé par un isolant ne sont pas suffisantes pour faire des mesures de paramètres de plasmas quand les pressions et les températures deviennent élevées. C'est la raison pour laquelle nous mettons au point des sondes coaxiales entièrement blindées, possédant un anneau de garde, et éventuellement refroidies pour étudier le plasma obtenu dans diverses conditions.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) Description de cette machine en cours de publication.

(2) Langmuir et Mott Smith, *Gen. Elect. Rev.*, 2, 1924, p. 449, 538, 616, 762 et 810.

(3) L. B. Loeb, *Basic Process of gaseous electronics*, University California Press Berkeley, 1961, p. 329-370.

(4) G. Medicus, *J. Appl. Phys.*, 27, n° 10, 1956, p. 1242-1248.

(5) Vaymouth, *J. Appl. Phys.*, 30, n° 9, 1959, p. 1404-1412.

(*Laboratoire de Physique théorique et nucléaire,*
Faculté des Sciences,
2, *rue de la Citadelle, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Sur une propriété des corrélations dans un plasma hors d'équilibre.* Note (*) de MM. **Jacques Yvon** et **Guy Laval**, transmise par M. Francis Perrin.

Dans ce travail, on exploite l'hypothèse de la disparition des corrélations entre particules éloignées. Puis, en utilisant les équations de récurrence sur les densités en phase réduites, on en déduit des relations intégrales pour les fonctions de corrélations. Enfin on écrit un système fermé de deux équations sur les densités en phase simple et double dans l'approximation de Kirkwood linéarisée.

1. *Principe du désordre moléculaire.* — On suppose d'habitude que le nombre de particules constituant le système est exactement connu. Cette hypothèse entraîne des complications : en effet, il existe alors nécessairement des corrélations à toute distance entre des particules de même espèce. Ces corrélations sont faibles mais il est préférable de ne pas s'en embarrasser.

Si, au contraire, on considère le nombre de particules de chaque espèce comme une variable, on peut supposer sans réserve que les corrélations entre deux particules éloignées envisagées au même instant sont négligeables. Nous nous proposons de dégager les conséquences d'une telle hypothèse. Pour la distinguer de l'hypothèse du chaos moléculaire avec laquelle elle ne doit pas être confondue, nous dirons qu'il y a désordre moléculaire. Celui-ci est généralement réalisé à l'équilibre thermodynamique; hors de l'équilibre cette hypothèse ne peut se justifier que par ses conséquences.

Si $\mu_{j,k,\ldots,l}$ représente une densité en phase multiple on admettra donc que

$$\mu_{jk} = \mu_j \mu_k, \tag{1.1}$$

si les particules j et k sont très éloignées;

$$\mu_{jkl} = \mu_{jk} \mu_l, \tag{1.2}$$

si la particule l est très éloignée des particules j et k;

$$\mu_{jkl} = \mu_j \mu_k \mu_l, \tag{1.3}$$

si les particules j, k, l sont très éloignées les unes des autres, etc.

2. *Application aux équations d'évolution.* — Les équations d'évolution des densités en phase réduites ne sont pas modifiées si l'on suppose que le nombre de particules n'est pas connu. Pour faciliter l'écriture, on caractérisera chaque particule par un indice qui désignera l'espèce à laquelle appartient la particule et qui permettra également de distinguer deux particules de même espèce dont les coordonnées sont différentes.

Les densités en phase $\mu_{jk\ldots}$ seront des fonctions des variables canoniques $\bar{r}_j$, $\bar{p}_j$, $\bar{r}_k$, $\bar{p}_k$.

On se limite ici au cas où les forces agissant sur les particules sont électrostatiques bien que l'introduction d'un champ magnétique ne change rien aux considérations qui vont suivre. On désignera par $\overline{X}_{jk}$ la force coulombienne exercée par un proton situé au point de coordonnée $\bar{r}_k$ sur un proton situé au point de coordonnée $\bar{r}_j$ coordonnée $\bar{r}_j$, par $\overline{X}'_j$ et $\overline{X}''_j$ les forces exercées sur un proton de coordonnée $\bar{r}_j$ respectivement par le champ extérieur et le champ collectif. Si une particule j a une masse m_j et une charge Z_{jl} on posera par définition :

$$\overline{X}''_j = \sum_k \int Z_k \overline{X}_{jk} \mu_k \, d\Omega_k, \tag{2.1}$$

avec

$$d\Omega_k = d\bar{r}_k \, d\bar{p}_k \tag{2.2}$$

et aussi

$$\overline{X}_j = X'_j + \overline{X}''_j, \tag{2.3}$$

$$\mathcal{L}_j = \frac{\bar{p}_j}{m_j} \frac{\partial}{\partial r_j} + Z_j \overline{X}_j \frac{\partial}{\partial \bar{p}_j}. \tag{2.4}$$

Les trois premières équations de récurrence s'écrivent alors

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathcal{L}_j\right)\mu_j + Z_j \sum_k \int \overline{X}_{jk} Z_k \frac{\partial}{\partial \bar{p}_j}(\mu_{jk} - \mu_j \mu_k)\, d\Omega_k = 0, \tag{2.5}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathcal{L}_j + \mathcal{L}_k + Z_j Z_k \overline{X}_{jk}\left(\frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial \bar{p}_k}\right)\right]\mu_{jk} + \sum_l \int \left(Z_j \overline{X}_{jl} \frac{\partial}{\partial \bar{p}_j} + Z_k X_{kl} \frac{\partial}{\partial \bar{p}_k}\right) Z_l (\mu_{jkl} - \mu_{jk}\mu_l)\, d\Omega_l = 0, \tag{2.6}$$

$$\begin{aligned}&\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathcal{L}_l + \mathcal{L}_j + \mathcal{L}_k + Z_j Z_k \overline{X}_{jk}\left(\frac{\partial}{\partial p_j} - \frac{\partial}{\partial \bar{p}_k}\right)\right. \\ &\left. + Z_j Z_l \overline{X}_{jl}\left(\frac{\partial}{\partial \bar{p}_j} - \frac{\partial}{\partial p_l}\right) + Z_k Z_l \overline{X}_{kl}\left(\frac{\partial}{\partial \bar{p}_k} \frac{\partial}{\partial \bar{p}_l}\right)\right]\mu_{jkl} \\ &+ \sum_m \int \left(Z_j \overline{X}_{jm} \frac{\partial}{\partial \bar{p}_j} + Z_k \overline{X}_{km} \frac{\partial}{\partial p_k} + Z_l \overline{X}_{lm} \frac{\partial}{\partial \bar{p}_l}\right) Z_l (\mu_{jklm} - \mu_{jkl}\mu_m)\, d\Omega_m = 0.\end{aligned} \tag{2.7}$$

Notons d'abord que le principe précédent permet de justifier l'introduction du champ collectif : en effet, dans les équations (2.5, 6.7) on ne voit figurer sous les signes sommes que des fonctions de corrélations; le domaine d'intégration est donc limité par la portée des corrélations ce qui facilitera les approximations.

On va montrer qu'on peut déduire des équations (2.5, 6, 7) de nouvelles propriétés qui se présenteront comme une conséquence du principe de désordre moléculaire et de l'existence de forces à longue portée. En effet,

ayant une extension en volume de l'ordre de λ_l^3 où λ_l est la portée des corrélations. Si N'_Δ est le nombre moyen de particules contenues dans le domaine Δ_l, on peut mettre (3.2) sous la forme suivante :

$$\frac{\sum_l \int_{\Delta_l} Z_l \mu_l \varepsilon_{jl}\, d\Omega_l}{\sum_l \int_{\Delta_l} Z_l \mu_l\, d\Omega_l} = -\frac{Z_j}{\sum N'_\Delta}. \tag{3.3}$$

Le premier membre de l'égalité (3.3) définit une valeur moyenne de ε_{jl} et si les nombres N'_Δ sont très grands, ce qu'on admet en général, on voit que cette valeur moyenne sera très inférieure à l'unité. Si ces arguments ne démontrent pas que ε_{ij} est petit, ils permettent de le supposer raisonnablement. Rappelons que, d'habitude, on justifie cette hypothèse en remarquant qu'elle se vérifie à l'équilibre thermodynamique.

On peut alors essayer d'utiliser le principe de superposition de Kirkwood sous sa forme linéarisée et l'on admettra que μ_{jkl} s'exprime en fonction de μ_{jk} par la relation

$$\mu_{jkl} = \mu_j \mu_k \mu_l [1 + \varepsilon_{jk} + \varepsilon_{kl} + \varepsilon_{jl}]. \tag{3.4}$$

Si l'on reporte (3.1) et (3.4) dans les équations (2.5) et (2.6), si l'on ne retient que les termes linéaires en ε_{ij}, et si l'on néglige ε_{ij} devant 1, ces équations deviennent

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathcal{L}_j\right)\mu_j - Z_j \sum_k \int \overline{X}_{jk} Z_k \frac{\partial}{\partial p_j} \mu_j \mu_k \varepsilon_{jk}\, d\Omega_k = 0, \tag{3.5}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathcal{L}_i + L_j\right)\varepsilon_{ij} + \frac{1}{\mu_i \mu_j}\Big\{ Z_i \frac{\partial}{\partial p_i} \mu_i \mu_j \sum_k \int \overline{X}_{ik} Z_k \varepsilon_{jk} \mu_k\, d\Omega_k + Z_j \mu_i \mu_j \sum_k \int \overline{X}_{jk} Z_k \varepsilon_{ik} \mu_k\, d\Omega_k - \left(Z_i \frac{\partial}{\partial p_i} - Z_j \frac{\partial}{\partial p_j}\right) X_{ij} \mu_i \mu_j \Big\} = 0. \tag{3.6}$$

Il faut remarquer que l'équation (3.6) a été obtenue sans faire référence à l'équilibre thermodynamique. On a seulement exploité les conséquences de l'hypothèse de la disparition des corrélations à grande distance. On aura donc le droit d'utiliser cette équation dans l'étude des plasmas hors d'équilibre. Elle diffère sensiblement des équations habituellement utilisées dans la théorie des plasmas.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(Groupe de Recherches de l'Association EURATOM-C. E. A. sur la Fusion, Fontenay-aux-Roses, Seine.)

faisons tendre $|\bar{r}_j - \bar{r}_k|$ vers l'infini dans l'équation (2.6) et appliquons alors les relations (1.1, 2, 3). On obtient

$$(2.8) \quad Z_j Z_l \bar{X}_{jk}\left(\frac{\partial}{\partial \bar{p}_j} - \frac{\partial}{\partial \bar{p}_k}\right)\mu_j\mu_k + \frac{\partial \mu_j}{\partial \bar{p}_j}\sum_l Z_j Z_l \int \bar{X}_{jl}(\mu_{kl} - \mu_k\mu_l)\,d\Omega_l + \frac{\partial \mu_j}{\partial \bar{p}_k}\sum_l Z_k Z_l \int \bar{X}_{kl}(\mu_{jl} - \mu_j\mu_l)\,d\Omega_l = 0.$$

Cette équation peut encore s'écrire

$$(2.9) \quad \frac{Z_j(\bar{r}_k - \bar{r}_j)\dfrac{\partial \mu_j}{\partial \bar{p}_j}}{Z_j\mu_j + \sum_l \int Z_l(\mu_{jl} - \mu_j\mu_l)\,d\Omega_l} = -\frac{Z_k(\bar{r}_j - \bar{r}_k)\dfrac{\partial \mu_j}{\partial \bar{p}_k}}{Z_k\mu_k + \sum_l \int Z_l(\mu_{kl} - \mu_k\mu_l)\,d\Omega_l},$$

On en déduit qu'on doit avoir l'identité

$$(2.10) \quad Z_j(\bar{r}_k - \bar{r}_j)\frac{\partial \mu_j}{\partial \bar{p}_j} = F(\bar{r}_k, \bar{r}_j)\left[Z_j\mu_j + \sum_l \int Z_l(\mu_{jl} - \mu_j\mu_l)\,d\Omega_l\right],$$

où $F(\bar{r}_k, \bar{r}_j)$ est une fonction de $\bar{r}_k$ et $\bar{r}_j$ seulement. En multipliant l'équation (2.10) par $\bar{p}_j$ et en l'intégrant sur $d\bar{p}_j$ on obtient

$$(2.11) \quad Z_j(\bar{r}_k - \bar{r}_j)\,n_j = F(\bar{r}_k, \bar{r}_j)\,\bar{P},$$

où n_j est la densité simple dans l'espace de configuration et $\bar{P}$ un vecteur indépendant de $\bar{r}_k$.

On ne peut satisfaire (2.11) que si $F(\bar{r}_k, \bar{r}_j)$ est infini et l'équation (2.10) permet alors d'écrire la relation suivante :

$$(2.12) \quad Z_j\mu_j + \sum_l \int Z_l(\mu_{jl} - \mu_j\mu_l)\,d\Omega_l = 0.$$

En appliquant la même méthode à l'équation (2.7) on obtient également

$$(2.13) \quad (Z_j + Z_k)\,\mu_{jk} + \sum_l \int Z_l(\mu_{jkl} - \mu_{jk}\mu_l)\,d\Omega_l = 0.$$

La relation (2.12) est vérifiée à l'équilibre thermodynamique. On peut montrer que si (2.12) et (2.13) sont vérifiées à un certain instant, elles le sont quel que soit t.

3. *Approximation de Kirkwood.* — Posons

$$(3.1) \quad \mu_{jk} = \mu_j\mu_k(1 + \varepsilon_{jk})$$

La relation (2.12) devient

$$(3.2) \quad \sum_l \int Z_l\mu_l\varepsilon_{jl}\,d\Omega_l = -Z_j.$$

Les intégrales qui figurent dans le premier membre sont en fait limitées à des domaines Δ_l de l'espace de configuration, centrés au point $\bar{r}_j$ et

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Conductivité électrique des plasmas où des porteurs de charge naissent ou disparaissent en volume.* Note (*) de

M. **Jean-Michel Dolique**, présentée par M. Louis Néel.

Dans une Note précédente, on avait établi une loi d'Ohm pour les plasmas partiellement ionisés, plus rigoureuse et plus générale que celle donnée par Cowling. Les résultats de cette Note sont étendus ici aux plasmas où, par suite de collisions inélastiques, des porteurs de charge apparaissent ou disparaissent en volume.

Partant des équations de mouvement rigoureuses pour les fluides électronique, ionique et neutre, et pour le plasma dans son ensemble, on a établi, dans une Note précédente (1), une loi d'Ohm pour les plasmas partiellement ionisés, plus rigoureuse et plus générale que celle donnée par Cowling (2).

On se propose ici d'étendre les résultats obtenus aux plasmas où, par suite de collisions inélastiques d'ionisation et de recombinaison, des porteurs de charge — et des neutres — naissent ou disparaissent en volume (3).

Les équations de mouvement qu'on utilisait en (1), n'étaient pas les équations les plus générales qu'on peut déduire des équations de Boltzmann pour les divers fluides, mais des formes simplifiées, déduites de ces équations générales et des équations de conservation.

La formation ou la disparition de porteurs de charge et de neutres, en volume, entraîne deux modifications :

a. aux seconds membres des équations de conservation des termes de source doivent être introduits : S_e, électrons; S_i, ions; S_n, neutres apparaissent (S_e, S_i et S_n sont algébriques) par unités de volume et de temps; on a

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} + \nabla.(n_a \mathbf{v}_a) = S_a;$$

b. aux termes macroscopiques $\mathbf{P}_{ab}$ d'échange de quantité de mouvement par collisions élastiques, viennent s'ajouter, aux seconds membres des équations de mouvement, des termes analogues $\mathbf{P}^*_{ab}$ dus aux collisions inélastiques. Ces équations deviennent [les notations sont celles de (1)] :

$$(1) \qquad \mu_a \frac{d\mathbf{v}_a}{dt} + m_a S_a \mathbf{v}_a + \nabla.\vec{\vec{p}}_a = \mu_a \mathbf{g} + \rho_a \mathbf{E} + \mathbf{J}_a \wedge \mathbf{B} + \sum_b (\mathbf{P}_{ab} + \mathbf{P}^*_{ab}).$$

$$(2) \qquad \mu \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \sum_a m_a S_a \mathbf{v}_a + \nabla.(\vec{\vec{p}} + \vec{\vec{\varpi}}) = \mu \mathbf{g} + \mathbf{J} \wedge \mathbf{B}.$$

Enfin, l'équation d'évolution du courant doit être complétée au second membre par un terme $\mathfrak{L}^* = \sum_{a,b} (Q_a/m_a)\,\mathbf{P}^*_{ab}$ dû aux collisions inélastiques;

elle s'écrit

$$(3)\quad \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} + \nabla.(\mathbf{J} \otimes \mathbf{v} + \mathbf{v} \otimes \mathbf{J}) + \nabla.\left(\vec{\vec{\psi}} + \vec{\vec{\psi}}\right) = \varepsilon_0 \omega_p^2 (\mathbf{E} + \mathbf{v} \wedge \mathbf{B} + \mathbf{i} \wedge \mathbf{B}) + \mathfrak{X} + \mathfrak{X}^\star.$$

On utilisera encore pour $\mathbf{P}_{ab}$ l'expression

$$(4)\qquad \mathbf{P}_{ab} = -\mu_a \nu_{ab} (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}_b),$$

où ν_{ab} est la fréquence de collision macroscopique de collisions $a \to b$. La validité de cette expression a été discutée en [1].

Les collisions inélastiques $a \to b$ sont, en général, bien moins fréquentes que les collisions élastiques : il est alors légitime de négliger $\mathbf{P}^\star_{ab}$ devant $\mathbf{P}_{ab}$, et $\mathfrak{X}^\star$ devant $\mathfrak{X}$; c'est l'hypothèse qu'on fera ici.

Enfin, S_e, S_i et S_n ne sont pas indépendants; on peut ne garder qu'un terme de source, S_i par exemple, qu'il est commode d'introduire sous la forme d'une fréquence macroscopique de collision inélastique $\nu^\star = n_i S_i$.

De (1), (2), (3) et (4), on déduit alors la loi d'Ohm suivante :

$$(5)\quad \mathbf{J} = \eta_1^\star \sigma_0 \Bigg\{ \mathbf{E} + \mathbf{v} \wedge \mathbf{B} - \eta_4^\star (1 - A) \frac{\nu^\star}{\nu_{in}} \mathbf{v} \wedge \mathbf{B} - \eta_4^\star \left(\frac{\nu_{en}}{\nu_{in}} - 1\right) \nu^\star \frac{m_e}{e} \mathbf{v}$$
$$+ \frac{1}{ne} \Bigg[\eta_2^\star \nabla.\vec{\vec{p}}_e - (1 + \varepsilon - \eta_2^\star) \nabla.\vec{\vec{p}}_i$$
$$+ (1 - \eta_2^\star) \frac{A}{1 + \varepsilon - A} \nabla.\left(\vec{\vec{p}}_n + \vec{\vec{\varpi}}\right) - \eta_3^\star \mathbf{J} \wedge \mathbf{B} \Bigg]$$
$$- \gamma \eta_4^\star \Bigg[\nabla.\left(\vec{\vec{p}}_e + \vec{\vec{p}}_i\right) - \mathbf{J} \wedge \mathbf{B} - \frac{A}{1 + \varepsilon - A} \nabla.\left(\vec{\vec{p}}_n + \vec{\vec{\varpi}}\right) \Bigg] \wedge \mathbf{B} - \mathcal{O} \Bigg\}.$$

Cette loi diffère de celle donnée en [1] :

a. par l'expression des coefficients η qui, ici, sont fonctions non seulement des fréquences de collision ν_{ei}, ν_{en}, ν_{in} et du taux d'ionisation A, mais aussi de $\nu^\star$:

$$\eta_1^\star = \frac{1}{1 + \dfrac{\nu_{en}}{\nu_{in}} \dfrac{1 + \varepsilon \dfrac{\nu^\star}{\nu_{en}} \left(\dfrac{\nu_{en}}{\nu_{in}} - 1\right)}{1 + \varepsilon \dfrac{\nu_{en}}{\nu_{in}} - \dfrac{\nu^\star}{\nu_{in}} (2A - 1)}}; \qquad \eta_2^\star = 1 - \frac{\varepsilon \left(\dfrac{\nu_{en}}{\nu_{in}} - 1\right)(1 + \varepsilon - A)}{1 + \varepsilon \dfrac{\nu_{en}}{\nu_{in}} - \dfrac{\nu^\star}{\nu_{in}} (2A - 1)};$$

$$\eta_3^\star = 1 - \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon \dfrac{\nu_{en}}{\nu_{in}} - \dfrac{\nu^\star}{\nu_{in}} (2A - 1)} \left\{ 2(1 + \varepsilon - A) \left(\frac{\nu_{en}}{\nu_{in}} - 1\right) + 1 - \frac{\nu^\star}{\nu_{in}} (1 + 2A(A - 1)) \right\};$$

$$\eta_4^\star = \frac{1}{1 + \varepsilon \dfrac{\nu_{en}}{\nu_{in}} - \dfrac{\nu^\star}{\nu_{in}} (2A - 1)}.$$

[Le terme de propagation $\mathcal{O}^\star$ diffère du terme analogue donné en [1] par substitution de $\eta_4^\star$ à η_4 :

$$\mathcal{O}^\star = \eta_4^\star \frac{m_e}{e} \left(\left(\frac{\nu_{en}}{\nu_{in}} - 1\right) \mathcal{O}_1 + \frac{1 - A}{\nu_{in}} \mathcal{O}_1 \wedge \boldsymbol{\omega}_e \right) + \frac{1}{\varepsilon_0 \omega_{p_e}^2} \mathcal{O}_2,$$

où $\mathcal{O}_1$ et $\mathcal{O}_2$ ont la même signification qu'en [1]];

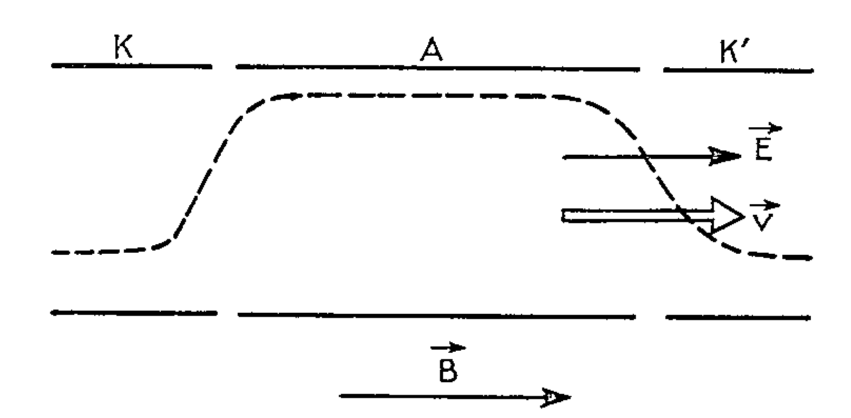
b. par l'apparition de deux termes supplémentaires, proportionnels à $\nu^\star$: un terme en **v** :

$$-\tau_i^\star\left(\frac{\nu_{en}}{\nu_{in}}-1\right)\nu^\star\frac{m_e}{e}\mathbf{v}.$$

et un terme en $\mathbf{v}\wedge\mathbf{B}$ qui s'annule pour $A=1$ (ionisation totale) :

$$-\tau_i^\star(1-A)\frac{\nu^\star}{\nu_{in}}\mathbf{v}\wedge\mathbf{B}.$$

Un exemple d'application de la loi d'Ohm (^{6}) est l'étude des accélérateurs de plasma électrostatiques [(1), (2)], dont le principe est le suivant : trois électrodes cylindriques coaxiales (une anode A, entourée de deux cathodes K et K′) sont plongées dans un champ magnétique axial (*fig.*).



Des électrons, émis au niveau de K, oscillent entre K et K′, en suivant des trajectoires hélicoïdes; chemin faisant, ils ionisent le gaz qui remplit l'appareil. On observe, au niveau de l'intervalle AK′, un gradient de potentiel, établi sur une longueur importante. Les ions accélérés par ce gradient, et des électrons entraînés, peuvent, dans certaines conditions, quitter l'engin en un faisceau neutre (en courant et en charge). Une théorie, développée par Salz et coll. (6), fournit une relation entre le gradient de potentiel et la production de porteurs en volume. Équation intégrale, insoluble analytiquement, cette relation se prête mal aux applications; sa validité même a d'ailleurs été critiquée.

L'équation (5) fournit immédiatement la relation entre le gradient de potentiel et le taux de production en volume d'ions S_i (ou $\nu^\star$ qui est proportionnel à S_i). Lorsque les conditions de neutralité en courant du faisceau sortant sont remplies, on a $\mathbf{J}=0$; **v** étant parallèle à **B**, (5) donne

$$\mathbf{E}=\tau_i^\star\left(\frac{\nu_{en}}{\nu_{in}}-1\right)\nu^\star\frac{m_e}{e}\mathbf{v}.$$

Si les gradients de pression ne sont pas négligeables, il faut en tenir compte au second membre.

Notons, pour terminer, que la conductivité électrique scalaire σ (conductivité en l'absence de gradients de pression et de champ magnétique : $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$) a pour expression

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + \dfrac{\nu_{en}}{\nu_{ei}} \dfrac{1 + \varepsilon \dfrac{\nu^*}{\nu_{en}} \left(\dfrac{\nu_{en}}{\nu_{ei}} - 1 \right)}{1 + \varepsilon \dfrac{\nu_{en}}{\nu_{in}} - \dfrac{\nu^*}{\nu_{in}} (2A - 1)}},$$

où σ_0 est la conductivité électrique du plasma dont on aurait retiré les neutres :

$$\sigma_0 = \frac{\varepsilon_0 \omega_{pe}}{\nu_{ei}}.$$

(*) Séance du 12 juillet 1965.
(1) J. M. Dolique, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4681.
(2) T. G. Cowling, *Magnetohydrodynamics*, Interscience publishers Inc., New York, 1957.
(3) On continuera, cependant, à n'envisager que trois espèces de particules : électrons, une espèce d'ions positifs, une espèce de neutres, supposant donc d'éventuelles particules excitées et ions négatifs, nettement minoritaires devant les ions positifs, ou les neutres, dans leurs états fondamentaux.
(4) R. G. Meyerand Jr., *Rev. Sc. Instr.*, 30, n° 2, 1959.
(5) Bensussan, *Rapport C. S. F.*, W. R. 1000, 1962.
(6) F. Salz, R. G. Meyerand Jr., E. C. Lary et A. P. Walch, *Phys. Rev. Lett.*, 6, n° 10, 1961, p. 523.

(*Faculté des Sciences de Grenoble,*
Laboratoire de Physique des Plasmas,
E. I. E., rue des Martyrs, Grenoble, Isère.)

COUCHES MINCES. — *Production de couches minces par transport dans des conditions voisines de l'équilibre thermodynamique.* Note (*) de MM. **Pierre Haymann, Henri Martina, Noburo Takahashi** et **Jean-Jacques Trillat**, Membre de l'Académie.

De nombreuses recherches sont effectuées actuellement concernant la production, la structure et les propriétés de couches minces déposées sur un support. En particulier, l'étude des couches minces semi-conductrices fait l'objet de nombreux travaux tant théoriques qu'expérimentaux.

Il nous a paru intéressant de décrire une méthode dont le principe est basé sur des résultats que certains d'entre nous ont signalés dans une Note antérieure (1).

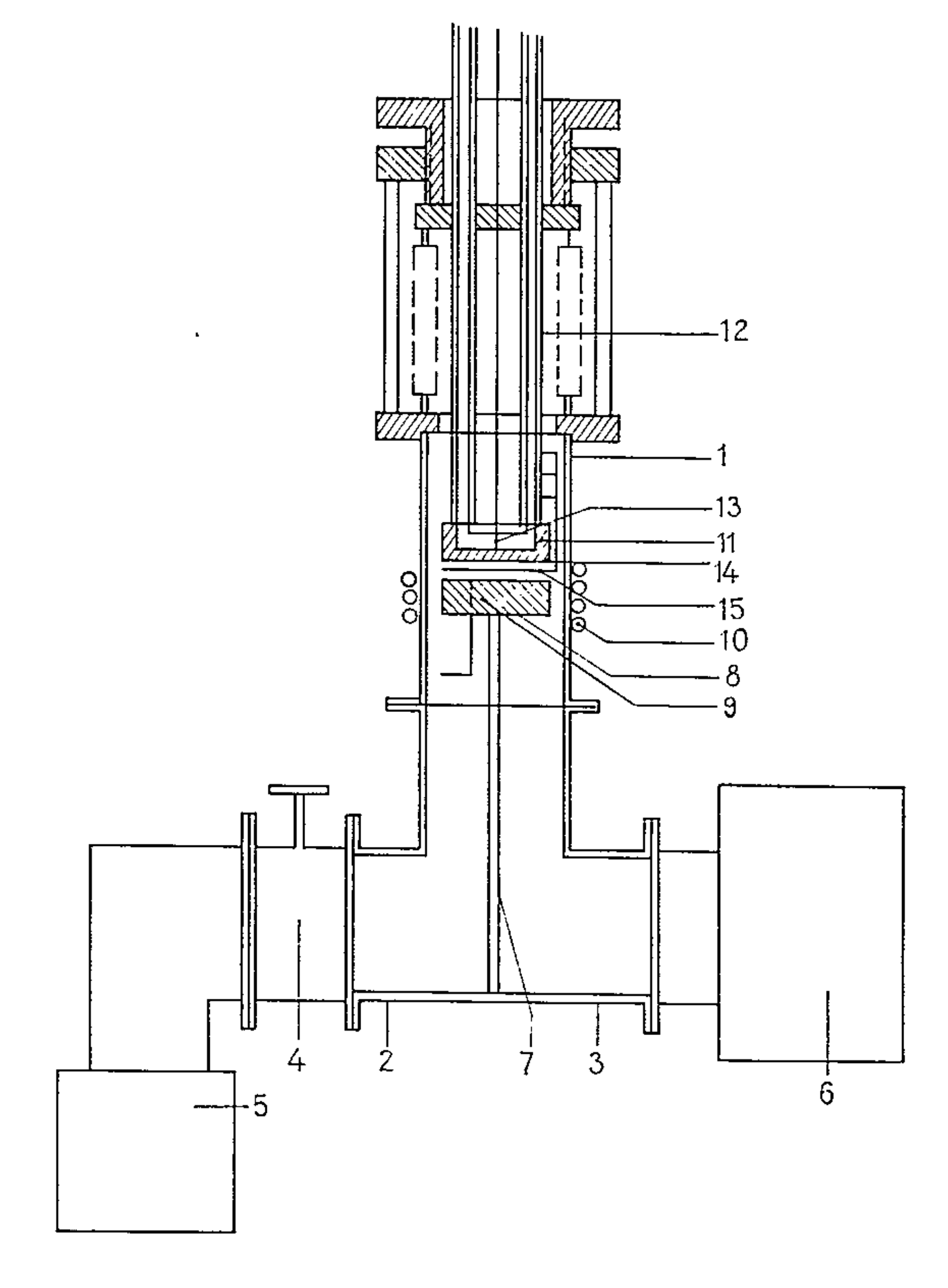


Fig. 1. — Schéma de l'appareil.

Cette méthode consiste essentiellement à réaliser des dépôts ou couches minces dans une enceinte à gradient thermique contrôlable.

Le dispositif dont l'étude a été entreprise il y a deux ans dans notre laboratoire, est représenté schématiquement sur la figure 1; la figure 2 montre la réalisation actuelle de l'appareil. Il est essentiellement caractérisé par l'introduction dans une enceinte étanche munie d'un système de

pompage d'un premier élément ou émetteur présentant une face plane placée en regard de la surface plane d'un second élément ou récepteur. L'émetteur est porté à la température désirée au moyen d'un dispositif de chauffage haute fréquence; il chauffe par rayonnement le récepteur. Pour contrôler la température du récepteur on a adjoint un dispositif de refroidissement par circulation de fluide réfrigérant au sein de l'élément récepteur. Le réglage de la distance entre ces deux éléments est commandé de l'extérieur de l'enceinte. On peut également, de l'extérieur, agir sur un cache escamotable situé entre l'élément récepteur et l'élément émetteur.

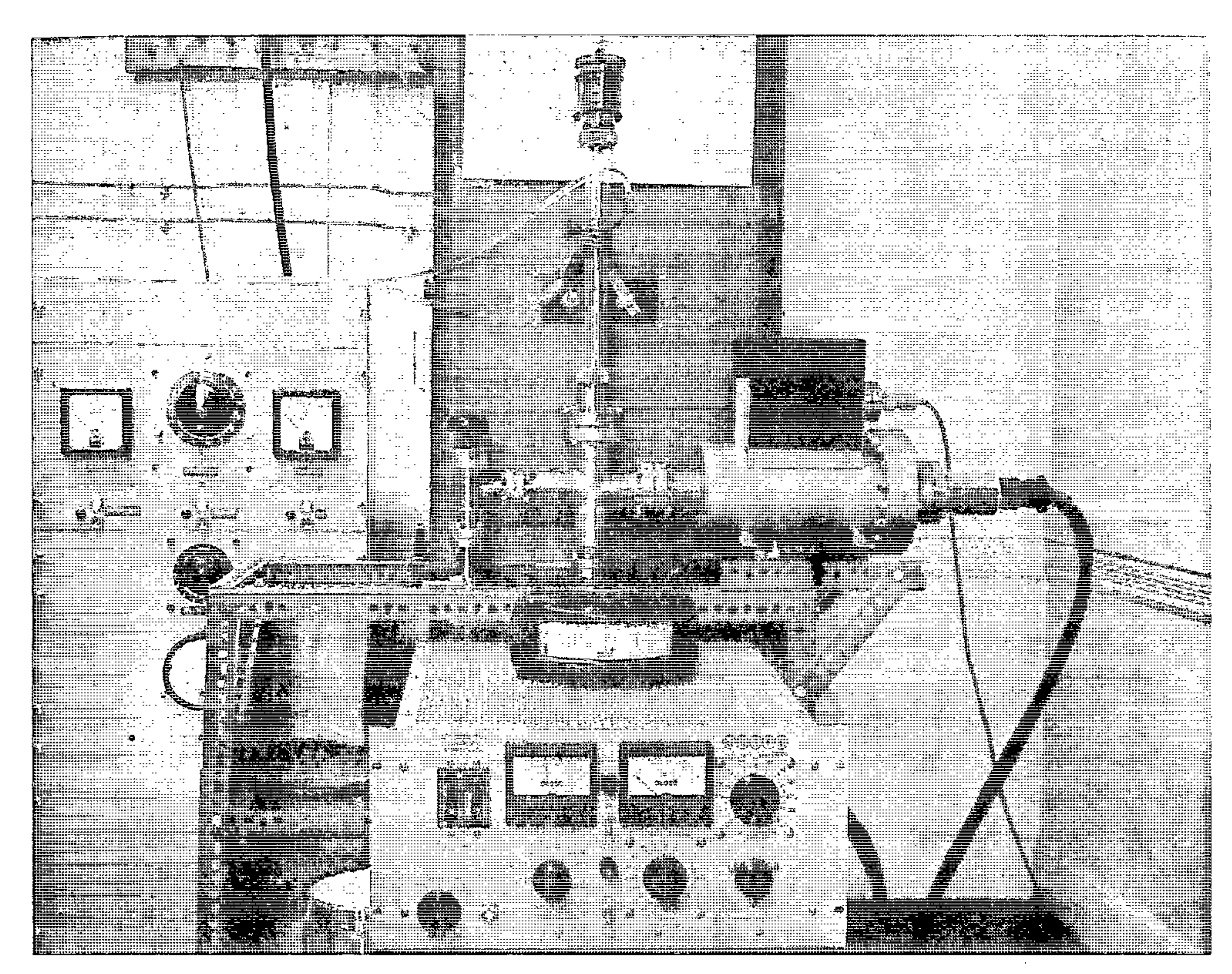
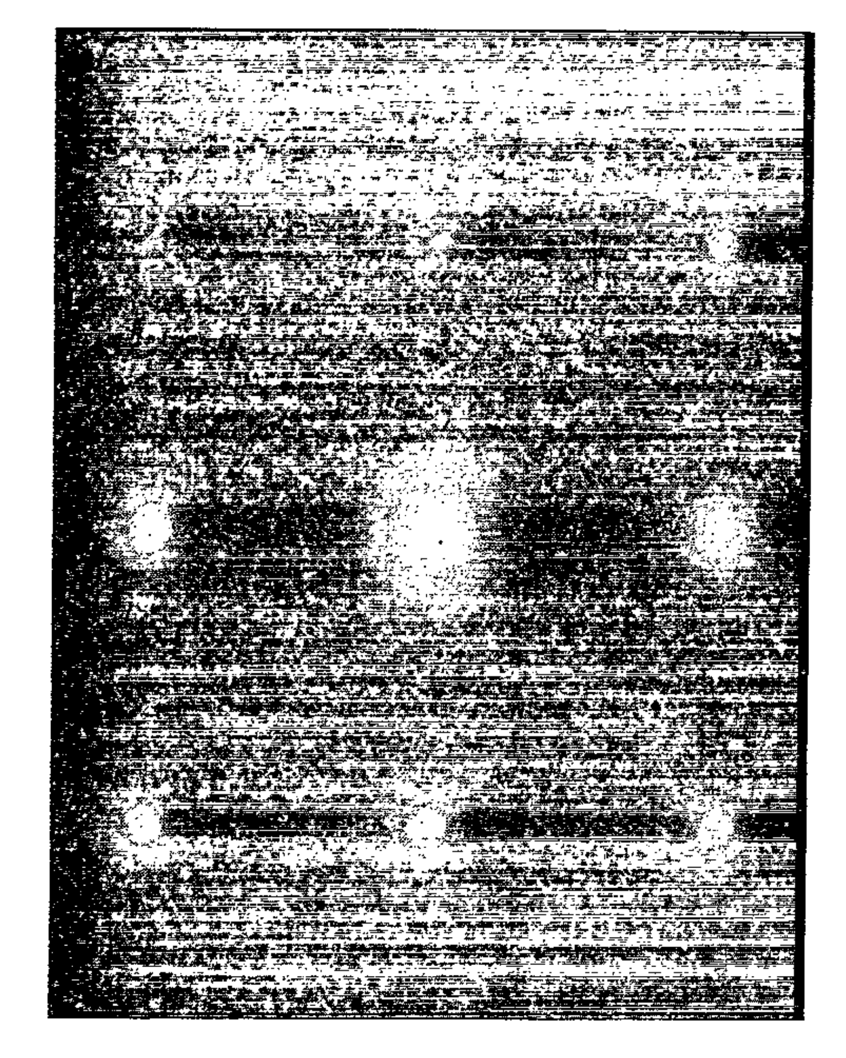


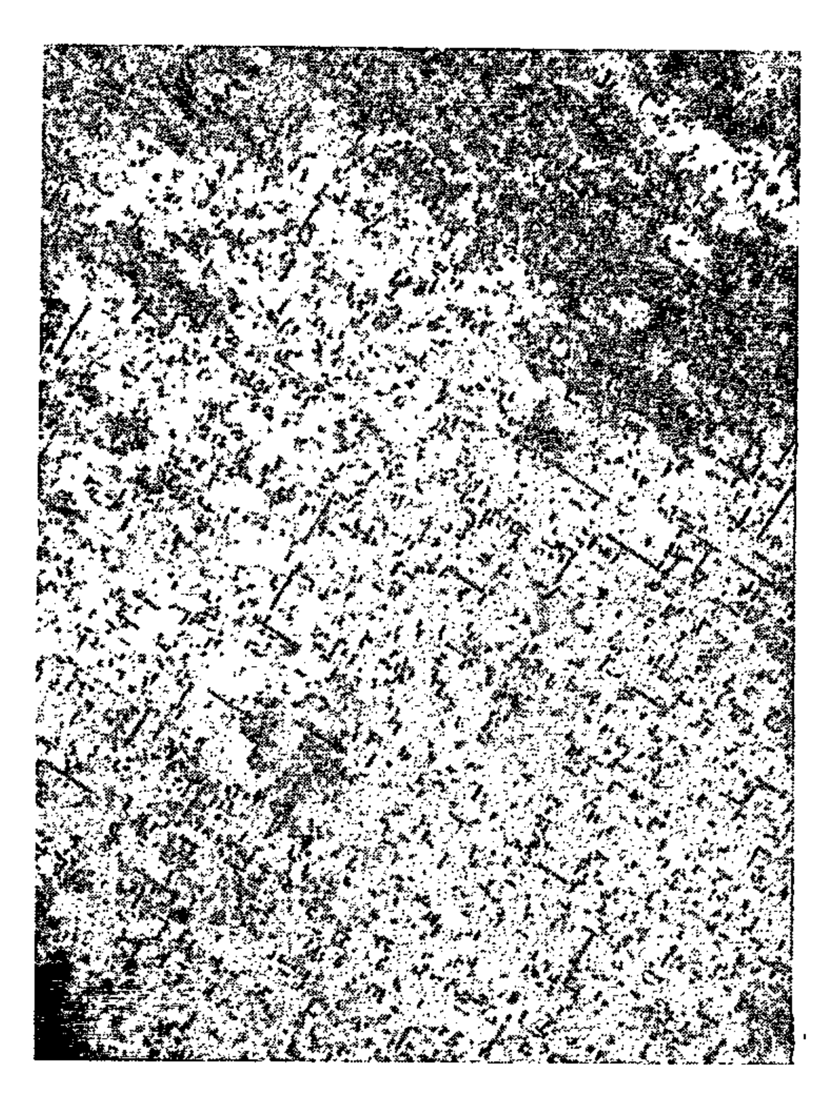
Fig. 2. — Vue d'ensemble de l'appareil.

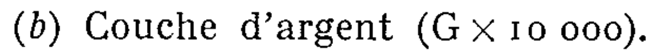
L'enceinte (1) de forme cylindrique en quartz est munie dans sa partie inférieure de deux canalisations métalliques (2) et (3). La canalisation (2) est reliée par l'intermédiaire d'une vanne à une pompe à sorption. La canalisation (3) est reliée à une pompe ionique à faible débit. A l'intérieur de l'enceinte est monté sur la tige support (7) solidaire de l'enceinte, l'élément émetteur (9) constitué généralement d'une plaque cylindrique comportant une surface plane (8). En regard de la partie latérale de l'élément émetteur et à l'extérieur de l'enceinte sont enroulées les spires d'un conducteur (10) susceptibles d'être reliées à un générateur de haute fréquence. Au-dessus de l'élément récepteur et en regard de sa partie plane est placé le récepteur sur lequel on désire effectuer le dépôt : sa



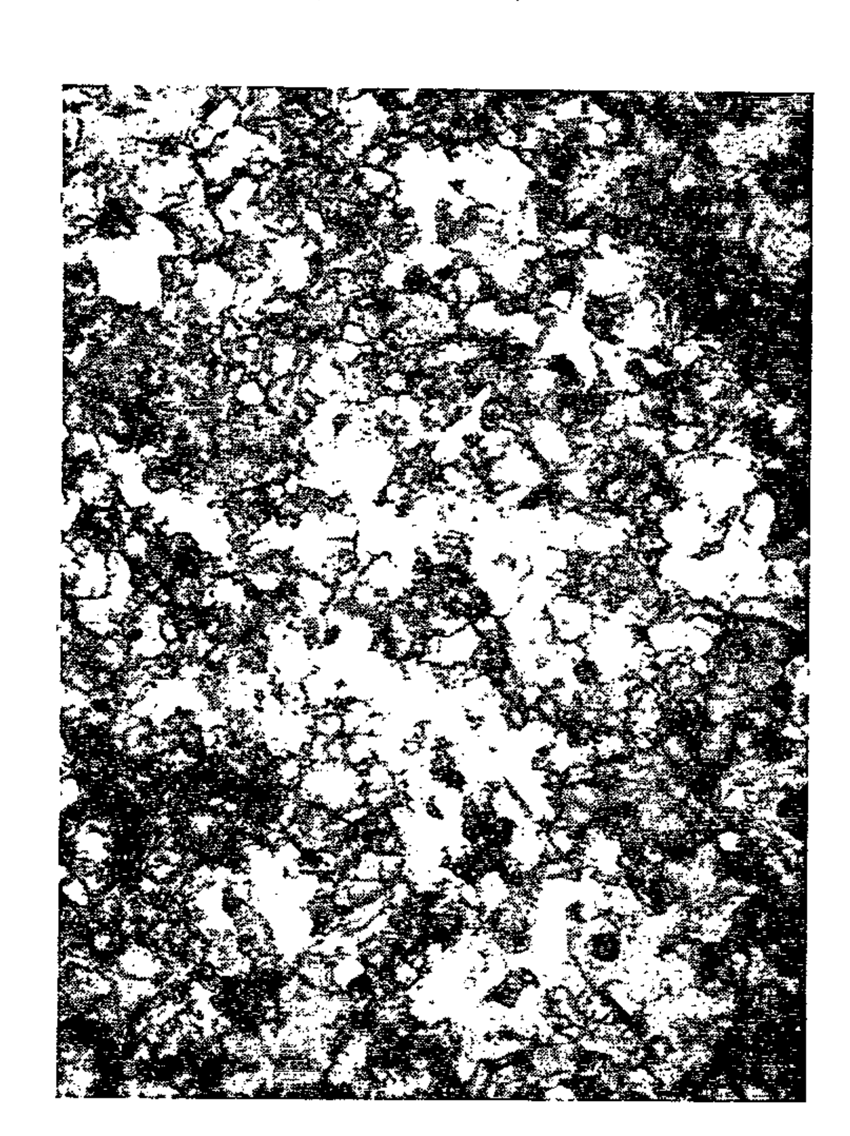


(*a*) Couche de cuivre avec microdiffraction (G × 13 000).





(*b*) Couche d'argent (G × 10 000).



(*c*) Couche de nickel (G × 8 000).

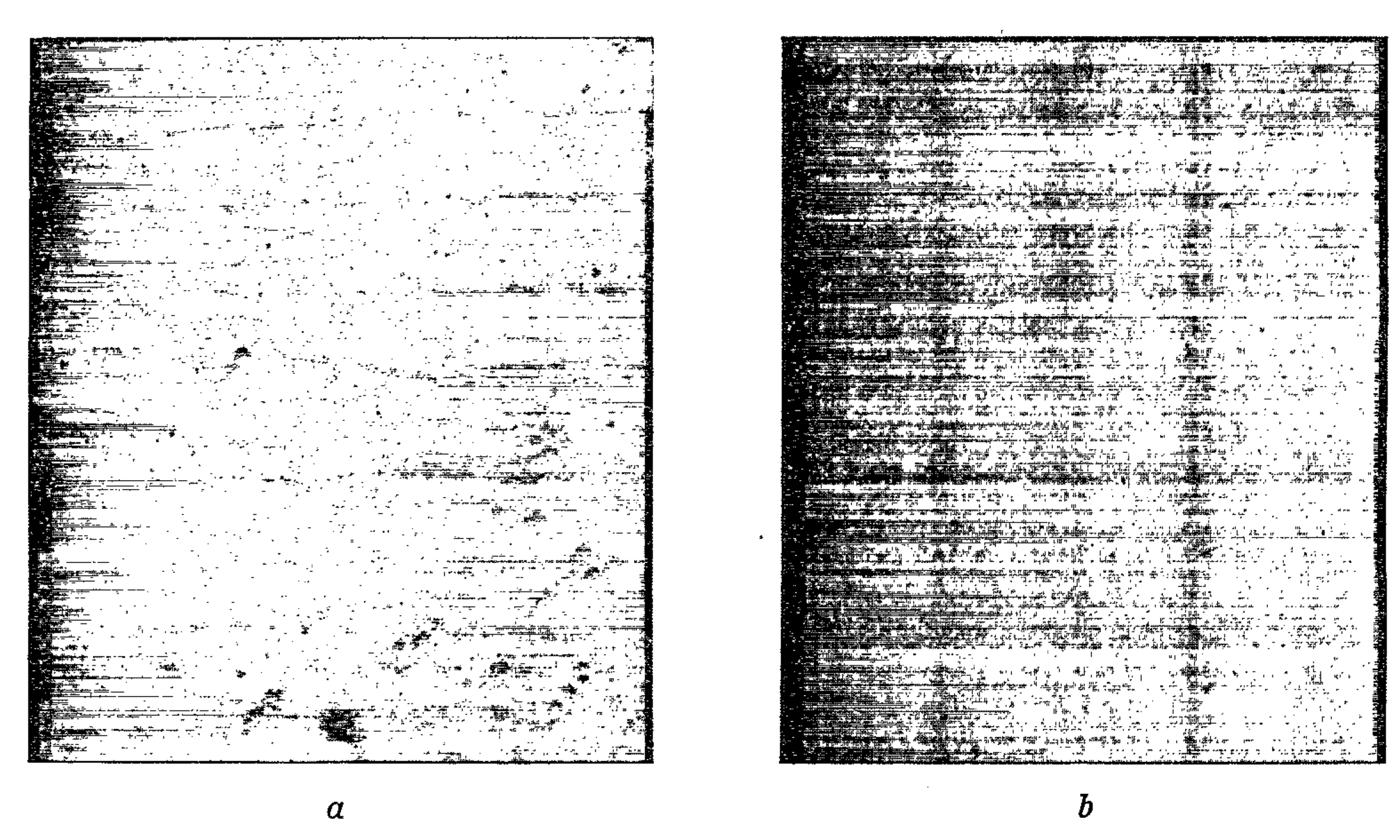
Fig. 3.

fixation est assurée par l'intermédiaire des conduits (12) amenant le fluide réfrigérant. Les quantités de chaleur fournies par rayonnement de l'émetteur (chauffé par haute fréquence) au récepteur ont pour effet d'élever sa température. On peut par réglage du débit du fluide réfrigérant circulant

à l'intérieur de la chambre (13) ajuster la température de la surface plane du récepteur à une valeur déterminée.

Afin de contrôler la température de l'élément récepteur, on a prévu un thermocouple au voisinage de sa face plane (14) et relié à l'extérieur de l'enceinte par des passages étanches. Il est également prévu un thermocouple pour contrôler la température de l'élément émetteur.

Le fonctionnement de l'appareil qui vient d'être décrit est le suivant : l'élément émetteur produit par sublimation des particules métalliques qui, en l'absence du cache, seraient susceptibles de se condenser sur le récepteur. L'élément émetteur échauffe par rayonnement thermique le



a *b*

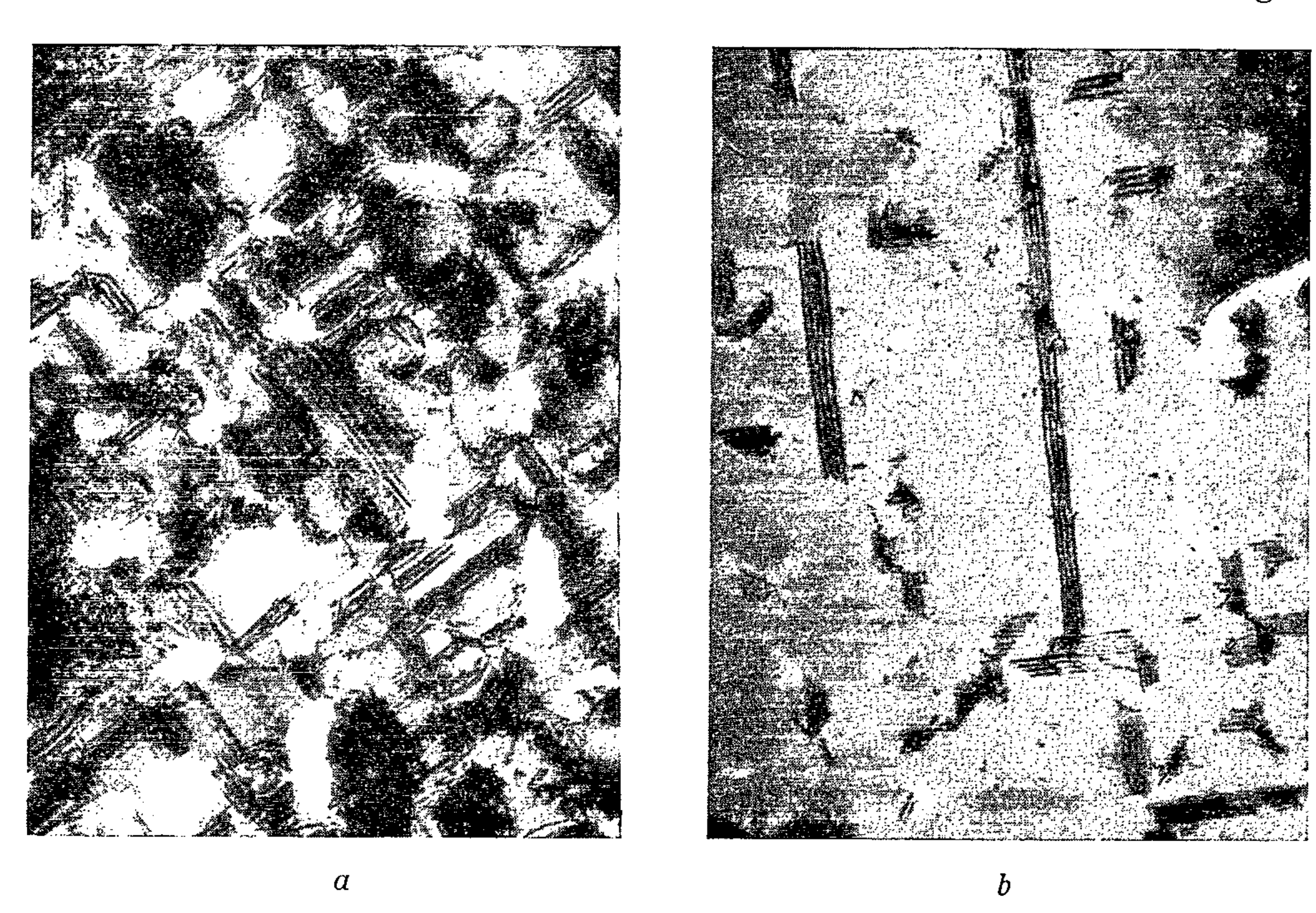
Fig. 4. — Réplique d'une surface de cuivre (G × 20 000).
Vide dans l'enceinte : (*a*) 10^{-5} mm de mercure; (*b*) 3.10^{-8} mm de mercure.

récepteur, par l'intermédiaire du cache (15) formé d'une lame de platine qui rayonne pratiquement comme le corps noir et donc ne constitue pas un écran thermique. Lorsque la température du récepteur contrôlable par le thermocouple a atteint la valeur correspondant aux conditions optimales de dépôt, cette température est ajustée grâce à la circulation du fluide réfrigérant. Une fois que la température d'équilibre est atteinte le cache est escamoté, et l'opération de dépôt s'effectue dans des conditions physiques très précises et reproductibles. L'équilibre thermique peut être obtenu au bout de quelques minutes.

Il est possible de calculer dans les conditions géométriques où sont placés les éléments émetteur et récepteur la vitesse d'évaporation de la substance de l'émetteur. Cette vitesse est fonction de la température de l'émetteur et l'on peut la déterminer grâce au thermocouple, à chaque instant, en fonction de la température.

Résultats. — Ce dispositif permet de produire et d'étudier sur différents supports, la formation de couches d'épaisseur constante sur toute la superficie du récepteur; il permet également l'étude de la nucléation de ces couches, des phénomènes de diffusion ainsi que la formation d'alliages de compositions définies.

Les micrographies et diagrammes de diffraction (*fig.* 3) représentent un aspect des couches obtenues pour des vitesses de condensation égales



a *b*

Fig. 5. — Lame mince d'argent (G × 45 000).
Vide dans l'enceinte : (*a*) 5.10^{-6} mm de mercure; (*b*) 3.10^{-8} mm de mercure.

à 15 Å/s, la température des supports étant pour l'argent de 250°C, pour le cuivre de 300°C, pour le nickel de 350°C. Les figures 4 et 5 illustrent l'influence du vide résiduel respectivement sur l'émetteur et le récepteur (apparition de striation thermique dans le premier cas, nombre de fautes d'empilement croissant avec la pression résiduelle dans le second). Ce dispositif permet enfin la réalisation de nombreuses couches épitaxiques de différentes natures, reproductibles, d'une bonne homogénéité et d'une paisseur connue. Nous indiquerons ultérieurement les résultats obtenus dans diverses directions.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

[1] H. Martina, L. Merritt Jr, D. Hokim et P. Haymann, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1849.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Déplacements isotopiques relatifs dans le spectre du néodyme. Effet spécifique de masse.* Note (*) de MM. **Simon Gerstenkorn**, **Jean-Marie Helbert** et **Robert Chabbal**, présentée par M. Francis Perrin.

Le déplacement isotopique entre les isotopes 142, 144, 146, 148 et 150 du néodyme a été mesuré à l'aide du spectromètre photoélectrique Fabry-Pérot. La précision des mesures de l'ordre du pour-cent a été obtenue grâce à l'utilisation d'isotopes enrichis à plus de 93 % et d'une méthode nouvelle d'étalonnage des spectres. Six raies ont été étudiées et l'on a mis en évidence une variation importante du déplacement isotopique relatif. Dans le cas où cette variation serait due à l'effet spécifique, on montre que cet effet pour l'une des transitions étudiées serait égal à au moins 10 fois l'effet de Bohr (10 mK).

1. Il était admis jusque ces dernières années que le déplacement isotopique mesuré dans les spectres des terres rares était dû essentiellement aux effets nucléaires. Or, les études récentes faites par Striganov et coll. [(1), (2)] ont montré que les déplacements isotopiques relatifs (D. I. R.) dans le spectre du samarium varient de manière importante d'un type de transition à l'autre (D. I. R. = 1,39 ± 0,02 pour [^{148}Sm-^{150}Sm]/^{150}Sm-^{152}Sm] et $f^6 s^2$-$f^6 sp$, et 1,61 ± 0,03 pour $f^6 s^2$-$f^5 ds^2$). Striganov, après s'être demandé s'il n'était pas nécessaire de faire appel à un phénomène nouveau, semble admettre, comme King l'a suggéré (3), que ces anomalies sont dues à l'effet spécifique de masse. En utilisant les notations habituelles il est possible d'écrire le déplacement isotopique, pour une raie, et deux isotopes donnés, après déduction de l'effet Bohr sous la forme

$$\Delta(M_1 - M_2) = a_1 V(M_1 M_2) + \frac{M_1 - M_2}{M_1 . M_2} k_1,$$

a_1 est un facteur caractéristique de la transition relatif aux fonctions d'onde, $V(M_1 M_2)$ est un paramètre nucléaire caractéristique des deux isotopes considérés. $(M_1\text{-}M_2)/(M_1 . M_2) k_1$ représente en millikaysers (mK) la valeur de l'effet de masse spécifique pour la transition et le couple d'isotopes. k_1 et a_1 sont selon la théorie admise jusqu'ici indépendants des isotopes choisis pour une raie donnée.

Avec cette notation le D. I. R. s'écrit :

$$\text{D. I. R.} \frac{\Delta(M_1 - M_2)}{\Delta(M_2 - M_3)} = \frac{a_1 V(M_1 . M_2) + k_1 \frac{M_2 - M_1}{M_1 . M_2}}{a_1 V(M_2 . M_3) + k_2 \frac{M_3 - M_2}{M_2 . M_3}}$$

à moins que l'effet spécifique de masse ne soit nul, ou que $V(M_1 M_2)$ ne puisse s'écrire sous la forme $(M_1\text{-}M_2)/(M_1 . M_2) V$, V indépendant de la paire d'isotopes, il n'y a aucune raison pour que le D. I. R. soit constant.

Cependant il est possible si l'on possède au moins quatre isotopes de définir une quantité indépendante de l'effet spécifique de masse (donc

ne dépendant que des paramètres nucléaires). Cette quantité peut s'écrire par exemple sous la forme

$$I = \frac{\Delta(M_4 - M_3) - \left(\frac{M_3 . M_2}{M_3 . M_4}\right) \Delta(M_3 - M_2)}{\Delta(M_4 - M_3) - \left(\frac{M_2 . M_1}{M_4 . M_3}\right) \Delta(M_2 - M_1)}.$$

Ces quantités s'obtiennent en faisant le rapport de deux différences du genre $\Delta(M_4 - M_3) - [(M_3 . M_2)/(M_3 . M_4)] \Delta(M_3 - M_2)$. Ces différences sont toujours petites et l'erreur commise sur I croît très vite avec l'incertitude sur chaque intervalle mesuré. Or, la connaissance de I avec une bonne précision est très importante car elle permet, d'une part de calculer une relation entre les effets spécifiques de masse des diverses transitions (§ 5) et, d'autre part, si l'on trace I en fonction de N ([4]) on obtient une courbe qui ne dépend que des paramètres nucléaires. C'est pourquoi il nous est apparu nécessaire de mettre au point une méthode permettant d'étalonner les spectres obtenus grâce au spectromètre Fabry-Pérot photoélectrique [([5]), ([6]), ([7])].

Comme l'étude du spectre du samarium est reprise actuellement par d'autres auteurs ([8]), nous avons choisi le néodyme. Le choix de ce corps s'imposait, car, élément voisin du samarium, il possède comme lui cinq isotopes pairs stables, il présente des transitions à déplacements isotopiques positifs et négatifs, et la déformation du noyau varie rapidement lorsqu'on passe d'un isotope à l'autre notamment lors du passage ^{148}Nd-^{150}Nd ([9]). De plus, nous avions à notre disposition des isotopes enrichis au minimum à 93 %.

2. *Résultats expérimentaux.* — Les tableaux I et II donnent les résultats obtenus :

— Dans le tableau I, figurent les résultats relatifs à six raies, trois présentent des déplacements positifs et appartiennent probablement à des transitions du type $f^3 ds^2$-$f^4 s^2$, les trois autres présentent des déplacements négatifs et appartiennent probablement à des transitions du type $f^4 dp$-$f^4 s^2$ ou $f^4 dp$-$f^4 ds$. Pour cette première série de mesures qui n'avait pour but que de mettre en évidence une éventuelle variation des D. I. R. nous n'avons mesuré que les intervalles ^{150}Nd-^{142}Nd, ^{150}Nd-^{144}Nd, ^{150}Nd-^{146}Nd, ^{142}Nd-^{148}Nd, intervalles faciles à obtenir avec une bonne précision. Nous avons pu ainsi mesurer les D. I. R. [^{150}Nd-^{142}Nd]/[^{148}Nd-^{142}Nd], [^{150}Nd-^{144}Nd]/[^{150}Nd-^{146}Nd].

TABLEAU I.

λ (Å).	Δ (150-142).	Δ (148-142).	Δ (150-146).	Δ (150-144).	$r = \frac{\Delta(150-142)}{\Delta(148-142)}$.	$r = \frac{\Delta(150-144)}{\Delta(150-146)}$.
5729.....	90,6 ± 0,5	56,6 ± 0,8	55,1 ± 0,5	72,3 ± 0,5	1,60 ± 0,02	1,31 ± 0,02
5675.....	105 ± 1,5	65,1 ± 1	63,9 ± 1	83,3 ± 0,5	1,61 ± 0,02	1,30 ± 0,02
5620.....	101 ± 1,5	63 ± 1	61,40 ± 0,5	79,9 ± 0,5	1,60 ± 0,02	1,30 ± 0,02
5525.....	343,2 ± 1	232,1 ± 1	190 ± 1	267,2 ± 1	1,48 ± 0,01	1,41 ± 0,02
5291.....	320,5 ± 1,2	216,8 ± 1,5	180,4 ± 1,5	247,9 ± 1,2	1,48 ± 0,01	1,37 ± 0,02
5270.....	318 ± 2	215,3 ± 1,5	180,4 ± 1,5	247,9 ± 1,2	1,48 ± 0,01	1,37 ± 0,02

Dans le tableau II, figurent les résultats relatifs aux deux raies $\lambda = 5\,291$ et 5 675 Å. Nous avons effectué 30 mesures et l'erreur indiquée est deux fois l'erreur probable. Les intervalles donnés sont ceux obtenus après déduction de l'effet de Bohr. Les mesures ont été faites en mélangeant les isotopes deux à deux de sorte que les composantes isotopiques soient parfaitement résolues.

TABLEAU II.

	λ(Å).			λ(Å).	
	5 675.	5 291.		5 675.	5 291.
142–144...	20,40±0,4	74,1 ±0,5	150–144...	80,25±0,16	250,36±0,25
144–146...	19,03±0,3	69,73±0,5	150–146...	61,22±0,15	180,63±0,25
146–148...	22,22±0,5	75,7 ±0,5	144–148...	–	145,43±0,2
148–150...	39,0 ±0,5	104,93±0,5	142–148...	61,65±0,2	–
150–142...	100,65±0,25	324,46±0,25			

3. *Interprétation des résultats.* — Du tableau I, on déduit immédiatement que le D. I. R. Nd (150-142)/Nd (142-148) varie d'environ 7 % pour les deux groupes de raies.

Le tableau III donne quatre valeurs de I. Ces valeurs ont été obtenues en faisant l'équivalence $M_4 = 150$, $M_3 = 148$, $M_2 = 146$, $M_1 = 144$ pour I_1, $M_4 = 150$, $M_3 = 148$, $M_2 = 144$, $M_1 = 142$ pour I_2. Quand à I_3 et I_4 ils ont été obtenus en utilisant les intervalles Δ(144-150), Δ(142-146), Δ(144-148) pour I_3, Δ(142-150), Δ(146-150), Δ(144-150) pour I_4.

TABLEAU III.

λ(Å).	I_1.	I_2.	I_3.	I_4.
5675.........	1,20 ± 0,05	1,17 ± 0,05	1,23 ± 0,02	3,3 ± 0,1
5291.........	1,20 ± 0,05	1,16 ± 0,05	1,22 ± 0,04	3,2 ± 0,2

Ce tableau montre que les différentes valeurs de I sont les mêmes pour les deux raies aux erreurs de mesure près. Il en résulte que l'effet spécifique de masse permet d'expliquer les variations des D. I. R. pour le néodyme et les deux raies étudiées.

4. Les résultats précédents donnant avec une bonne précision les rapports I, il est intéressant de déduire une relation entre les effets de masse spécifique des deux raies. Pour cela il suffit d'exprimer les rapports V(150-148)/V(146-148); V(150-148)/V(144-146), V(148-150)/V(142-144) d'écrire qu'ils sont égaux pour les deux raies et l'on obtient les trois relations suivantes : $34{,}76 = k'_1 - 1{,}79 k'_2$; $34{,}16 = k'_1 - 1{,}81 k'_2$; $32{,}63 = k'_1 - 1{,}85 k'_2$, relations dans lesquelles k'_1 est relatif à la raie $\lambda = 5\,291$, k'_2 est relatif à la raie $\lambda = 5\,675$, k'_1 et k'_2 étant de plus égaux à $2/(148.150)$ fois le facteur k_1. Enfin nous donnons ci-dessous la relation obtenue en utilisant V(150-142)/V(150-144), relation se déduisant des trois précédentes mais obtenue avec une meilleure précision :

$$34{,}63 = k'_1 - 1{,}79 k'_2.$$

Si nos mesures étaient parfaites il est facile de montrer que ces quatre relations seraient identiques. C'est pourquoi nous admettons la relation suivante : $34 = k'_1 - 1{,}8 k'_2$.

De cette relation on déduit immédiatement que lorsque le produit $k'_1 k'_2$ est positif l'un des deux effets est toujours, soit supérieur à 34 mK environ, soit inférieur à -18 mK environ. Si le produit $k'_1 k'_2$ est négatif l'un des deux effets est toujours supérieur en valeur absolue à environ 12 mK. Il en résulte que dans tous les cas l'effet spécifique de masse de l'une des deux transitions est au moins dix fois en valeur absolue l'effet de Bohr.

5. *En conclusion* l'étude des D. I. R. dans le spectre du néodyme nous a permis de mettre en évidence une variation du même genre que celle trouvée par Striganov dans les spectres du samarium. Nous avons de plus montré que s'il existait un phénomène nouveau ne suivant pas les lois de l'effet spécifique de masse il ne pourrait être supérieur à quelques dixièmes de millikayser pour un déplacement isotopique donné. Enfin nous avons montré qu'on pouvait, à partir des intervalles mesurés pour deux raies, calculer une relation entre les effets spécifiques de masse de ces deux raies. Dans le cas $\lambda = 5\,291$ et $5\,675$ Å cette relation permet de conclure que l'effet spécifique de masse d'une des deux raies doit être supérieur en valeur absolue à 10 fois l'effet de Bohr pour expliquer les anomalies du D. I. R. Seule une détermination très précise, soit par calcul, soit expérimentale, des effets spécifiques de masse permettra de confirmer cette hypothèse ou de montrer la nécessité de faire appel à un phénomène nouveau mais suivant les mêmes lois que l'effet spécifique pour expliquer les anomalies principales des D. I. R.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) A. R. STRIGANOV, V. A. KATULIN et V. V. ELESEEV, *Optics and Spectroscopy*, 12 nº 2, 1962, p. 91.

(2) A. R. STRIGANOV et N. A. KULAZHENKOVA, *Optics and Spectroscopy*, 16, nº 6, 1964, p. 507.

(3) W. H. KING, *J. Opt. Soc. Amer.*, 53, 1963, p. 638.

(4) N, nombre de neutrons.

(5) P. JACQUINOT et CH. DUFOUR, *J. Recherches C. N. R. S.*, nº 6, 1948.

(6) R. CHABBAL et P. JACQUINOT, *Revue d'Optique*, 1961, p. 157.

(7) J. M. GAGNE, S. GERSTENKORN et J. M. HELBERT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3479.

(8) A. STEUDEL, Communication privée.

(9) P. F. A. KLINKENBERG, *Thèses*, Amsterdam, juin 1955.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise* et *Commissariat à l'Énergie Atomique.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre de réflexion infrarouge de formiates alcalino-terreux.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Vergnoux** et M. **Raymond Vierne**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons été amenés, pour identifier d'une manière certaine les vibrations qui font apparaître des rayons restants dans le spectre du formiate de strontium dihydraté [1], à mesurer le pouvoir réflecteur du formiate de calcium et de formiate de baryum dans l'infrarouge de 600 à 2 000 cm^{-1}. Les lames utilisées, d'une surface supérieure au centimètre carré, ont été taillées dans des monocristaux, obtenus au laboratoire par refroidissement lent d'une solution aqueuse sursaturée. A l'aide d'un appareil S 3 A Grubb et Parsons nous avons exploré rapidement les spectres et localisé les rayons de réflexion anormale pour les trois directions principales de chacun de ces cristaux, orthorhombiques. L'étude approfondie de ces spectres a été réalisée sur un spectrographe équipé de réseaux échelette en montage Finkelstein assurant une très bonne résolution [2]. Le polariseur à lames de sélénium et l'échantillon ont été placés juste avant le bloc récepteur.

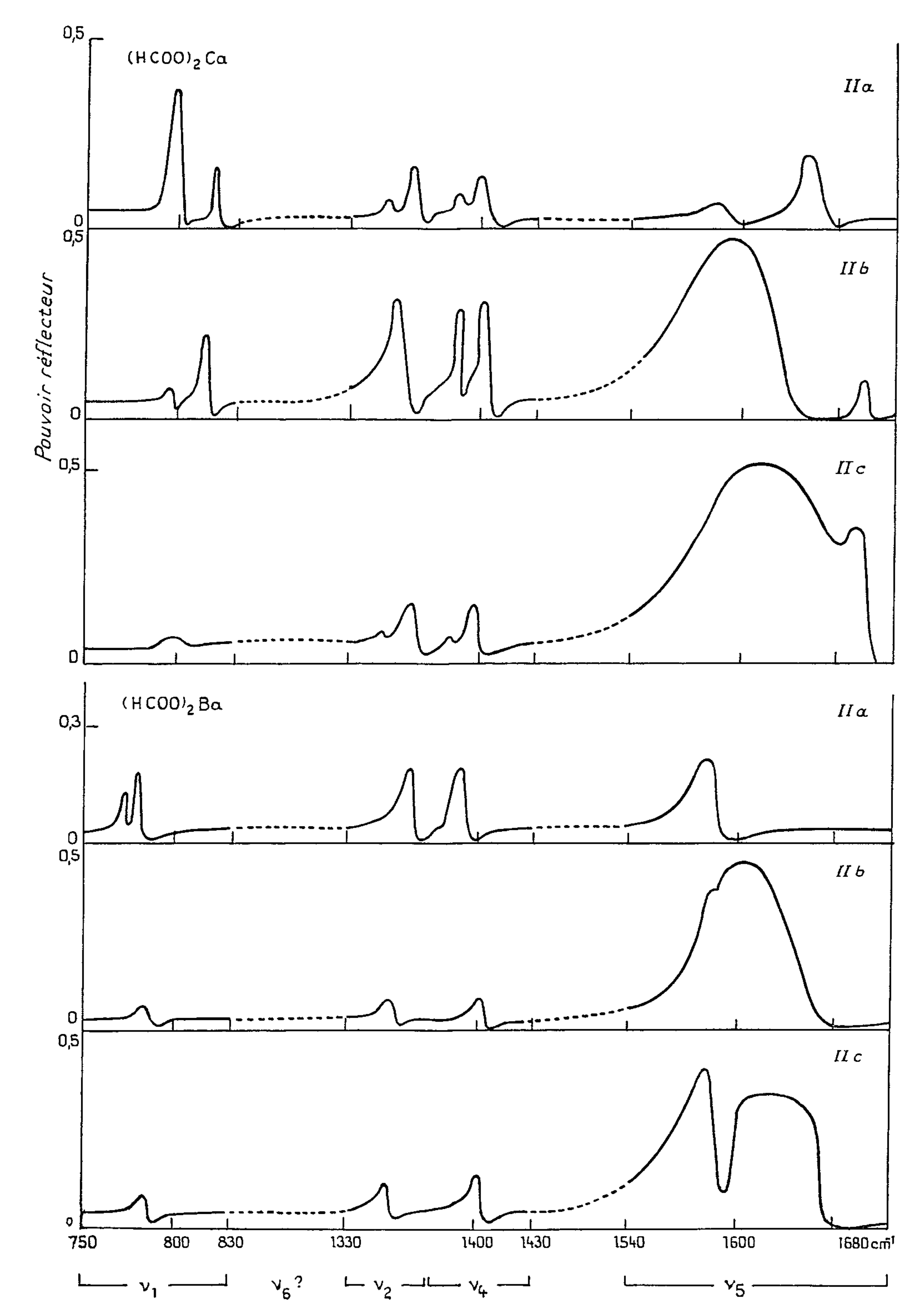
Bien que les deux cristaux étudiés n'appartiennent pas au même groupe de symétrie spatiale [P*cab* pour $(HCOO)_2Ca$ et $P2_12_12_1$ pour $(HCOO)_2Ba$], le fait que leurs mailles contiennent quatre molécules, équivalentes entre elles par les opérations de symétrie du réseau, doit entraîner une certaine similitude du spectre avec celui du $(HCOO)_2Sr$, $2H_2O$ qui présente les mêmes caractéristiques cristallographiques que $(HCOO)_2Ba$. Chaque molécule contenant deux ions $HCOO^-$ non nécessairement identiques, on doit s'attendre à observer les vibrations propres de ces deux familles d'ions plus ou moins décalées suivant les différences de leurs paramètres géométriques et de leurs entourages. Effectivement, dans certaines régions les deux rayons restants, qu'on peut attribuer à la même vibration des deux ions, apparaissent nettement séparés notamment dans le spectre de réflexion du $(HCOO)_2Ca$ où ce dédoublement est presque général. L'ion formiate de symétrie C_{2v} possède dans le domaine spectral étudié :

— deux vibrations symétriques de type A_1, ν_1 dite de déformation entre 720 et 820 cm^{-1} et ν_2 dite de valence entre 1350 et 1370 cm^{-1};

— deux vibrations antisymétriques de type B_1, ν_4 dite de déformation entre 1370 et 1400 cm^{-1} et ν_5 dite de valence entre 1600 et 1660 cm^{-1};

— une vibration antisymétrique ν_6 de type B_2 aux environs de 1000 cm^{-1}.

La considération des types de symétrie possibles des vibrations dans l'étude des rayons restants du $(HCOO)_2$, Sr, 2 H_2O nous permet d'établir, d'une manière certaine, que la fréquence de la vibration ν_2 est plus faible



Pouvoir réflecteur du $(HCOO)_2Ca$ et du $(HCOO)_2Ba$ sous incidence normale. La vibration incidente est successivement parallèle à chacune des trois arêtes de la maille élémentaire avec :

— pour $(HCOO)_2Ca$: $a = 13{,}38$ Å; $b = 6{,}27$ Å; $c = 10{,}16$ Å;

— pour $(HCOO)_2Ba$: $a = 7{,}66$ Å; $b = 8{,}89$ Å; $c = 6{,}80$ Å.

que celle de ν_4 et fait disparaître ainsi l'ambiguïté d'attribution des fréquences dans cette région.

Malgré le grand nombre de spectres de réflexion mesurés, en lumière naturelle ou en lumière polarisée, il nous est impossible de localiser la vibration ν_6 qui, correspondant à une absorption très faible et parfois non décelable [(3), (4)] ne crée pas une variation appréciable du pouvoir réflecteur et ne peut être repérée.

Dans le tableau ci-dessous sont indiquées les fréquences en cm^{-1} des maximums de réflexion pour chacune des trois directions principales de chaque cristal.

	$Ba(HCOO)_2$.			$Ca(HCOO)_2$.			$Sr(HCOO)_2$, $2 H_2O$.		
	a.	*b*.	*c*.	*a*.	*b*.	*c*.	*a*.	*b*.	*c*.
ν_1...	772	782	782	797	794	797	714	714	725
	779	–	–	818	814	–	–	757	757
ν_2...	1363	1353	1353	1350	1354	1350	1370	1367	1366
	–	–	–	1363	–	1364	–	–	–
ν_4...	1391	1402	1402	1388	1388	1385	1377	1378	–
	–	–	–	1400	1401	1397	1387,5	1387,5	–
ν_5...	1584	1585	1583	1583	1595	1615	1614	1603	–
	–	1602	1620	1638	1664	1663	–	–	–

Cette étude comparative nous permet d'attribuer les rayons restants qui apparaissent à 662, 853 et 865 cm^{-1}, dans le spectre de $Sr(HCOO)_2$, $2 H_2O$, à des vibrations externes des molécules d'eau.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) R. VIERNE, *Rev. Univ. Mines*, 15, 1959, p. 510.
(2) A. M. VERGNOUX et C. DELOUPY, *Rev. Opt. théor. instr.*, 36, 1957, p. 20.
(3) J. LECOMTE et R. FREYMAN, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1401.
(4) K. B. HARVEY, B. A. MORROW et H. F. SHURVELL, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 1181.

(*Laboratoire de Physique moléculaire et cristalline, Faculté des Sciences, Chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur l'effet photovoltaïque des couches minces de tellure avec certains métaux.* Note (*) de Mme **Candida Gheorghiţă-Oancea** et M. **Paul Cristea**, présentée par M. Francis Perrin.

En étudiant l'effet photovoltaïque des contacts des couches minces de tellure avec l'or, l'argent, le cuivre, le graphite et l'aluminium, on a constaté que l'effet est nul pour Te-Al et présente la plus grande valeur pour Te-Ag. L'effet dépend de la région spectrale utilisée, ayant la plus grande valeur dans l'infrarouge. En illuminant les contacts en impulsions on a constaté que l'effet total est formé d'un effet avec une réponse pratiquement instantanée et d'un autre qui répond avec une grande inertie. Ce dernier effet peut être attribué au chauffage de la couche et dépend de la fréquence de répétition des impulsions lumineuses.

Dans ce travail on présente quelques observations sur l'effet photovoltaïque qui apparaît sous l'irradiation par la lumière blanche des contacts entre les couches minces de tellure et divers métaux comme l'aluminium, le cuivre, l'or et l'argent.

Méthode expérimentale. — Les cellules ont été obtenues par l'évaporation thermique dans un vide de 10^{-5} torr sur des supports en verre

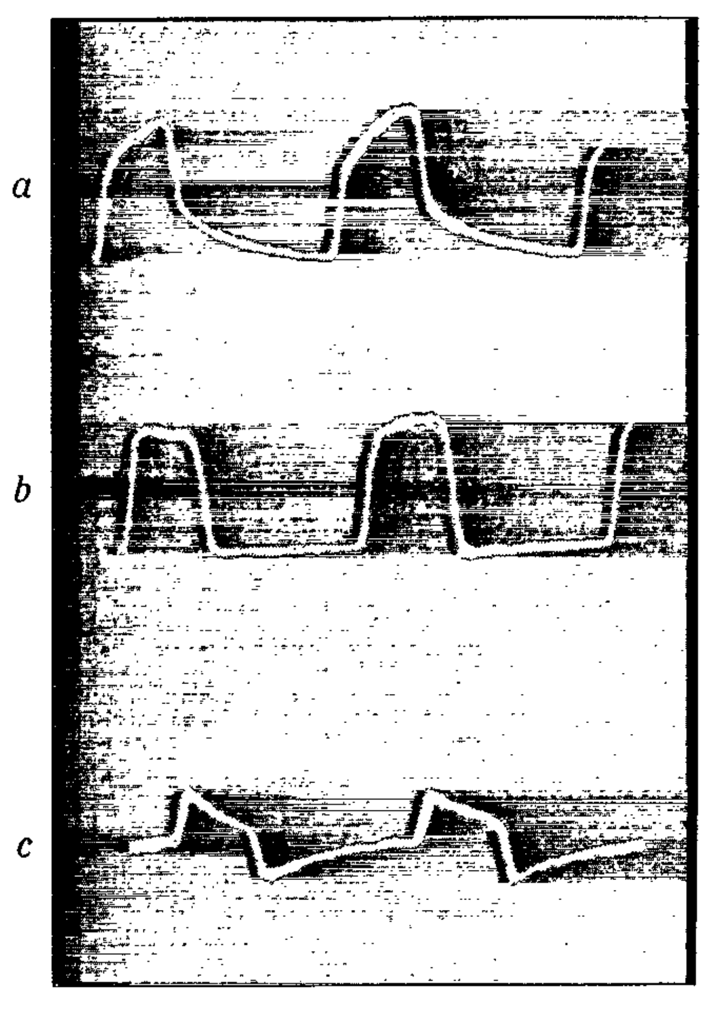


Fig. 1.

de $40 \times 7 \times 1,5$ mm. Aux extrémités de la plaque de verre ont été peintes deux électrodes d'aquadag, sur lesquelles on a déposé partiellement, par évaporation thermique, les électrodes métalliques. Par le même procédé on a déposé la couche mince de tellure, afin que les électrodes métalliques soient couvertes partiellement, pour former les contacts tellure-métal. Sur le même banc optique où a été placée la cellule se trouvait la source lumineuse, une ampoule de projection de 500 W, suivie d'un système de focalisation et d'un dispositif mécanique de modulation de l'intensité du

fascicule lumineux. Les mesures dans un régime d'impulsion ont été faites à l'aide d'un microvoltmètre électronique Rhode-Schwartz. La forme de l'onde a été visualisée après une amplification de 60-80 dB sur l'écran d'un syncroscope Duoskop.

Résultats expérimentaux. — On a observé l'apparition d'une tension, à l'illumination par une lumière blanche des contacts Te-Cu, Te-Ag, Te-Au et Te-graphite autant dans un régime continu que dans un régime d'impulsions.

A l'illumination du contact Te-Al la phototension n'apparaît pas.

L'étude du contact Te-Cu a montré que dans un régime continu on observe, au commencement de l'illumination, une tension de réponse

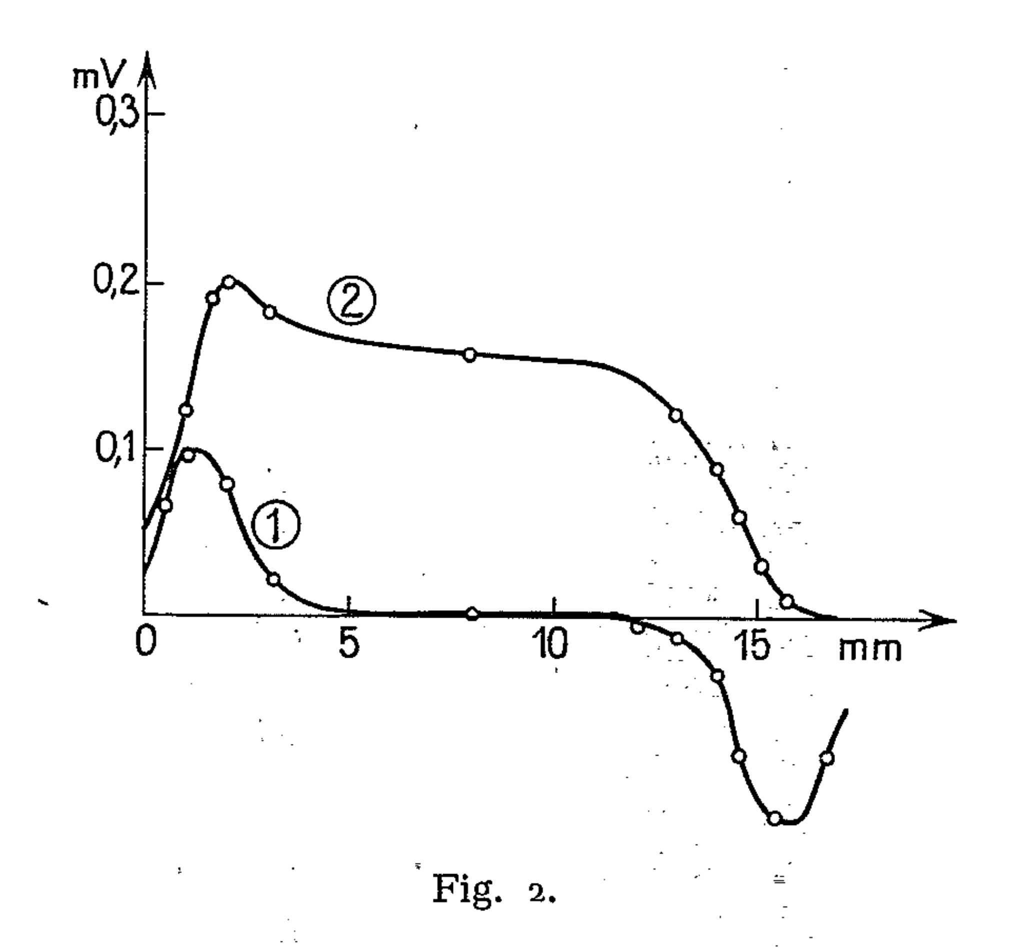


Fig. 2.

pratiquement instantanée, suivie d'une variation lente dans le temps. Pour séparer la tension qui apparaît immédiatement de la tension lentement ascendante, on a étudié l'effet photovoltaïque dans le cas d'une illumination en impulsions quasi rectangulaires.

Dans la figure 1 on voit les trois formes typiques des impulsions qui apparaissent à l'illumination de la zone centrale de déposition du tellure obliquement déposé (*fig.* 1 *b*) et respectivement des deux contacts Te-Cu (*fig.* 1 *a* et 1 *c*). Dans la région centrale (*fig.* 1 *b*) la tension de réponse est pratiquement rectangulaire, elle ne dépend pas de la position du point illuminé, à la condition de ne pas toucher la région des contacts. L'effet observé ici est attribué à l'anisotropie de la couche de tellure qui a été obliquement déposée ([1]). Les oscillogrammes présentés dans les figures 1 *a* et 1 *c* obtenues par l'illumination des contacts Te-Cu mettent en évidence non seulement l'apparition d'un effet photovoltaïque, mais aussi un autre effet, avec une inertie beaucoup plus grande qui s'ajoute (*fig.* 1 *a*) ou diminue (*fig.* 1 *c*) vis-à-vis d'une tension ayant la forme de la précédente (*fig.* 1 *b*). Ce dernier fait est dû au chauffage de la couche.

Illuminant point par point la cellule en partant de l'un des contacts Te-Cu jusqu'à l'autre, on a obtenu une série d'oscillogrammes, qui nous ont permis la représentation de la variation des amplitudes des composantes exponentielles (1) et de saut (2) au long de l'épreuve en fonction de la distance, en partant de l'un des contacts Te-Cu (*fig.* 2). La composante rapide due à l'anisotropie du tellure maintient son sens, et approximativement sa valeur, tout au long de la couche de tellure et baisse à mesure que le spot quitte la couche de tellure. En utilisant un filtre de solution de $CuCl_2$ 2,5 g % épais de 2 cm pour éliminer l'infrarouge on a observé la disparition presque totale de la composante exponentielle et la réduction d'environ huit fois du saut de la tension.

On constate un comportement similaire pour les cellules qui ont des contacts Te-Au. La figure 3 représente la variation de l'amplitude obtenue par l'illumination de la région centrale de tellure (*b*) et les deux contacts

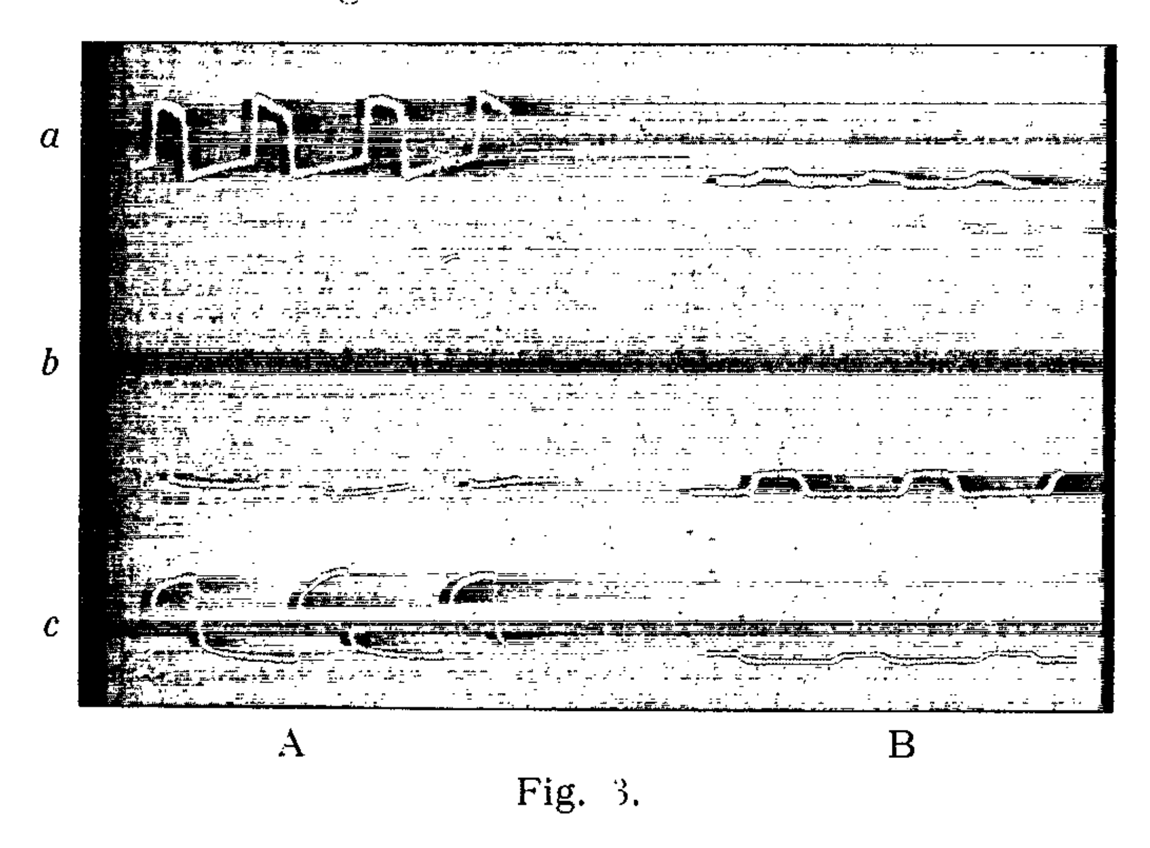


Fig. 3.

Te-Au (*a* et *c*), d'abord à l'aide d'une lumière intégrale (*fig.* 3 A) et puis avec l'interposition d'un filtre de solution de $CuCl_2$ (*fig.* 3 B). On observe de même la disparition de la composante lentement ascendante et l'atténuation de presque dix fois de la composante rapide. En étudiant les modifications du signal en fonction de la fréquence pour les trois points ci-dessus mentionnés, on a observé que le saut de tension reste pratiquement le même, tandis que la composante exponentielle change.

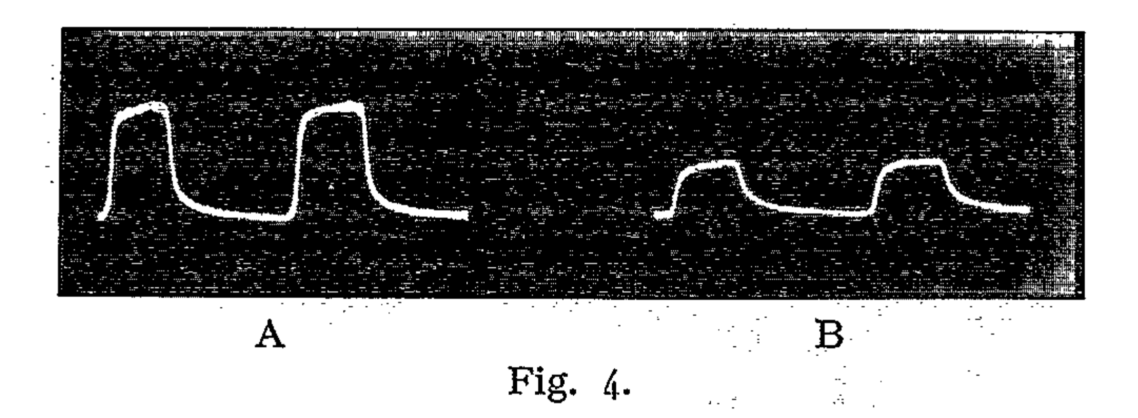
L'étude des jonctions Te-Ag a mis en évidence une modification lente en temps de l'effet photovoltaïque aussi bien que la structure de la couche, due à la diffusion de l'argent dans le tellure. On remarque une amplitude plus grande du signal qui a abouti à 3 mV (c'est-à-dire dix fois plus grande que dans le cas de la déposition sur les électrodes de l'or sans changer les conditions) et une baisse de l'inertie (*fig.* 4 A). On observe de même une modification de la sensibilité spectrale, la baisse de l'amplitude à l'introduction du filtre de $CuCl_2$ (*fig.* 4 B) étant deux à trois fois pour la composante rapide, la composante exponentielle n'étant pas affectée. Dans ce

cas, la tension observée est due surtout à un effet photovoltaïque et moins à un effet thermique.

On a étudié aussi plusieurs cellules au tellure ayant aux extrémités différentes électrodes. Les résultats obtenus correspondent aux observations faites sur les plaques antérieures pour chaque type de jonction. Un effet similaire d'apparition de la phototension, a été observé aussi aux jonctions entre le tellure et le graphite.

Conclusions. — On a constaté que la valeur de la tension photovoltaïque dépend de la nature du métal au contact de la couche de tellure. L'effet est nul dans le cas du contact du Te-Al et il a la plus grande valeur pour le Te-Ag.

L'illumination de ces contacts a démontré que, en dehors de l'effet photovoltaïque proprement dit, avec réponse pratiquement instantanée, il



A B

Fig. 4.

apparaît encore un autre effet avec une inertie beaucoup plus grande, qui peut être attribué au chauffage de la couche. Pour séparer ces effets, on a utilisé l'illumination des cellules par impulsions.

Les effets observés dépendent du domaine spectral utilisé. En éliminant l'infrarouge on constate que la composante exponentielle disparaît presque totalement et le saut de tension se réduit d'environ huit fois pour Cu-Te et de dix fois pour Au-Te. L'étude en fonction de la fréquence de répétition des impulsions lumineuses a montré une modification de la composante exponentielle des impulsions de tension. Pour les jonctions Te-Ag, l'amplitude du signal a été d'environ dix fois plus grande que dans les autres cas. Cela s'explique par la diffusion de l'argent dans le tellure. En éliminant l'infrarouge on constate que la diminution de l'amplitude est de deux à trois fois pour la composante rapide, la composante exponentielle restant pratiquement non affectée. Dans tous les cas étudiés l'effet dépend de l'épaisseur des couches déposées. Il s'accroît à mesure que l'épaisseur de celles-ci s'agrandit jusqu'aux valeurs d'ordre des microns.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) C. Gheorghită-Oancea et P. Cristea, *Phys. Lett.*, 13, 1964, p. 117.

(*Laboratoire de Physique, Institut Polytechnique, Bucarest, Roumanie.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Propriétés de l'état excité du centre F dans le fluorure de lithium.* Note (*) de Mme **Monique Dubois**, MM. **Pierre Bergé**, **Georges Blanc** et Mme **Mireille Adam-Benveniste**, présentée par M. Francis Perrin.

L'énergie d'ionisation thermique du centre F excité a été déterminée dans le fluorure de lithium par des mesures de blanchiment à température variable, soit 0,16 ± 0,02 eV. Cet ordre de grandeur est comparé avec celui que donnerait la théorie de Fowler. Un mécanisme est proposé pouvant justifier également l'absence de fluorescence.

Introduction. — Le centre F est un électron piégé dans une lacune d'ion négatif du réseau des halogénures alcalins. Dans le fluorure de lithium, la bande d'absorption correspondant à ce centre se situe à 2 500 Å, soit à une énergie de 5 eV. Lorsqu'on excite le centre F avec un rayonnement de cette énergie, l'électron passe de l'état fondamental (de type 1 *s*) à l'état excité (de type 2 *p*). De l'état 2 *p*, l'électron peut revenir au niveau fondamental 1 *s* (par un processus de fluorescence). Il peut aussi être envoyé dans la bande de conduction par l'agitation thermique (processus de blanchiment).

Nous avons pu observer que, si à température ambiante le blanchiment des centres F est appréciable, il est nul à la température de l'azote liquide ainsi qu'à — 80°C. Nous avons donc blanchi à différentes températures des monocristaux de LiF contenant des centres F pour voir si le phénomène s'opère avec une énergie d'activation bien déterminée.

Conditions expérimentales. — Les blanchiments ont été effectués sur des monocristaux fabriqués au laboratoire ([1]) à partir d'une poudre pure et irradiés au ^{60}Co (9.10^5 R). Dans ces cristaux, la bande F, au cours de guérisons, soit thermique, soit optique, régresse en restant semblable à elle-même ([2]) (*fig.* 1) et non en se déformant avec apparition de bandes adjacentes comme c'est le cas pour les cristaux dopés au magnésium ou impurs.

Les cristaux sont blanchis entre 12 et 130°C par le rayonnement filtré d'un brûleur à vapeur de mercure haute pression, le filtre transmettant de 2 450 à 4 000 Å.

Pour éliminer les effets purement thermiques (guérison par diffusion), les échantillons ont été recuits à 140°C pendant 2 h, préalablement au blanchiment, ce qui n'entraîne d'ailleurs qu'une très faible guérison F. Les cristaux ainsi préparés présentent tous une densité optique de 0,5 au maximum de la bande F (pertes par réflexion et diffusion déduites), soit environ $3,5.10^{17}$ centres F.

Résultats. — La variation du nombre N de centres F, en fonction du temps *t*, pour une température de blanchiment déterminée T, est expo-

nentielle dans la limite d'erreur de nos mesures [réaction du premier ordre — $(dN/dt) = KN$]. Par ailleurs, nous avons vérifié la proportionnalité au nombre de photons incidents Φt, indépendamment du flux Φ.

Si, d'autre part, on porte $\log (\Delta N/\Delta t)_{\text{initial}}$ en fonction de $1/T$ (*fig.* 2), on obtient une droite de pente $0{,}16 \pm 0{,}02$ eV. Le processus de blanchiment (ionisation du centre F excité avec passage de l'électron dans la bande de conduction) s'opère donc avec une énergie d'activation $\Delta E = 0{,}16$ eV, ΔE représentant l'énergie d'ionisation thermique du centre F excité.

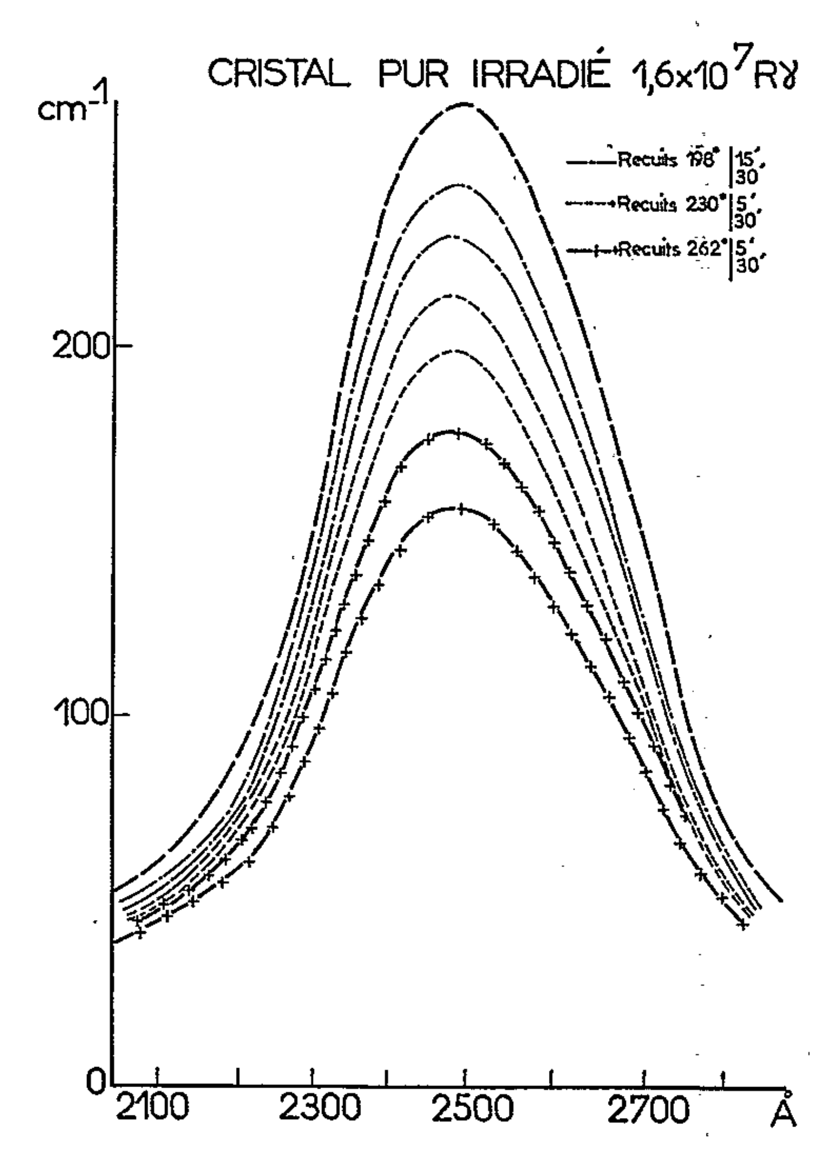


Fig. 1. — Guérison thermique de centres F dans un cristal pur.

Le rendement quantique peut être déterminé, connaissant le flux de photons absorbés. Ce flux a été mesuré, par différence, à l'aide d'un photomultiplicateur 53 UVP monté en cellule photoélectrique. Il est de $2{,}4 \cdot 10^{15}$ photons/s.cm².

Le rendement quantique de blanchiment η est défini de la manière suivante :

$$\left(\frac{\Delta N}{\Delta t}\right)_{\text{blanchi}} = \eta \left(\frac{\Delta N}{\Delta t}\right)_{\text{excité}}, \tag{1}$$

avec

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \qquad \Delta E = 0{,}16 \text{ eV},$$

et

$$\left(\frac{\Delta N}{\Delta t}\right)_{\text{excité}} = \Phi N \sigma;$$

Φ, flux de photons incidents;
N, nombre de centres F par centimètre cube;
σ, section efficace du centre F.

Donc

$$\left(\frac{\Delta N}{\Delta t}\right)_{\text{blanchi}} = \Phi \sigma N \eta_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \tag{2}$$

En admettant pour la force d'oscillateur la valeur de $f = 0{,}8$, la formule de Smakula permet de calculer $\sigma = 0{,}87.10^{-16}\ \text{cm}^2$.

Le rendement η défini précédemment est de l'ordre de 10^{-4} à température ambiante (*fig.* 2). On trouve $\eta_0 = 0{,}15$.

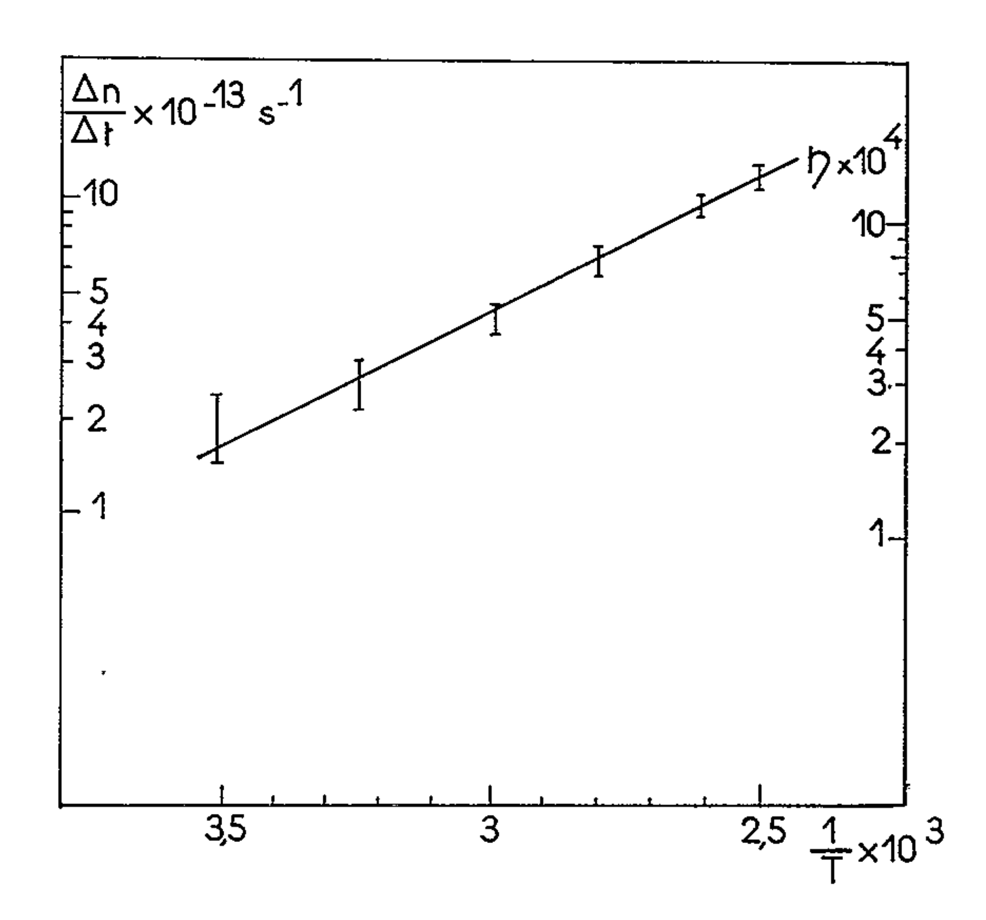


Fig. 2. — Log $(\Delta N/\Delta t)_{\text{initial}} = f(1/t)$. Logarithme de la vitesse initiale de blanchiment en fonction de $1/T$.

En admettant le processus classique à deux voies de désexcitation, soient $1/\tau_r$ la probabilité de retour $2\,p \to 1\,s$, et $1/\tau_b$ la probabilité d'ionisation thermique $2\,p \to$ bande de conduction, on peut écrire

$$\eta = \frac{\dfrac{1}{\tau_b}}{\dfrac{1}{\tau_b} + \dfrac{1}{\tau_r}} = \frac{\tau_r}{\tau_b} \quad \text{pour } \eta \text{ faible,} \tag{3}$$

avec

$$\frac{1}{\tau_b} = \frac{1}{\tau_0} \exp - \frac{\Delta E}{kT},$$

τ_r, temps de vie du centre F excité, est de l'ordre de 10^{-6} s pour la majorité des halogénures alcalins [(3), (4)]. En le remplaçant par cette valeur dans l'expression de η, on trouve $1/\tau_0 = 10^{+5}\ \text{s}^{-1}$.

Discussion. — L'énergie correspondant à l'absorption des centres F dans les halogénures alcalins est reliée à la distance interionique d par

la loi d'Ivey ([6]) $\lambda(\text{Å}) = 703\, d^{1,84}$. Par contre l'énergie d'ionisation thermique de l'état excité relaxé du centre F suit la théorie de Fowler qui tient compte de la constante diélectrique statique ε_s.

$$\Delta E = -\left[\frac{e^4}{2\hbar^2}(2)^2\right]\frac{m^*}{\varepsilon_s^2}. \qquad (4)$$

Dans le fluorure de lithium, le centre F suit la loi d'Ivey, mais les caractéristiques de son état excité ne correspondent pas à celles des autres halogénures alcalins.

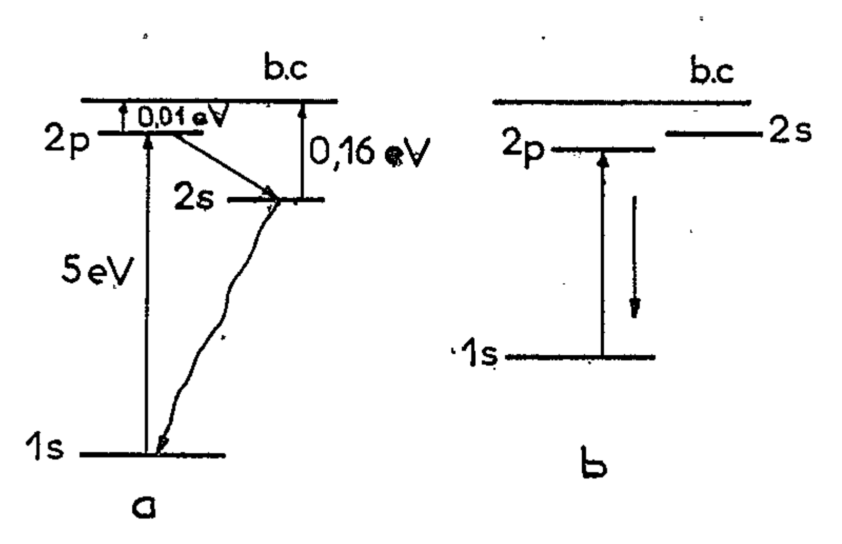


Fig. 3. — Diagramme schématique d'énergie proposé pour le centre F : (*a*) dans LiF; (*b*) dans les autres halogénures alcalins.

— ΔE, calculé à partir de (4), en prenant $\varepsilon_s = 9{,}2$, serait de l'ordre de 0,01 eV au lieu de 0,16 trouvé expérimentalement.

— Malgré de nombreux essais, nous n'avons pas pu mettre en évidence la fluorescence de la bande F, résultat d'ailleurs signalé d'autre part [([4]), ([7])].

— $1/\tau_0$, calculé à partir de η, est de l'ordre de $10^5\ \text{s}^{-1}$ au lieu de $\sim 10^{12}\,\text{s}^{-1}$ comme dans le cas des autres halogénures alcalins [([3]), ([4])].

Ces trois anomalies constatées sur le centre F excité relaxé du fluorure de lithium pourraient s'expliquer en admettant l'existence d'un niveau du type $2\,s$ situé — dans le cas particulier de LiF — au-dessous du niveau excité normal $2\,p$ ([8]), avec passage très rapide $2p \to 2s$. Cet état $2s$ jouerait alors le rôle du centre F excité normal des autres halogénures alcalins. Dans ce cas, le retour vers le niveau fondamental $1\,s$ est pratiquement non radiatif (*fig.* 3).

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) M. Benveniste, *Thèse*, Paris, 1963.
([2]) M. Dubois, P. Berge, M. Benveniste et G. Blanc, *J. Phys.*, 25, 1965, p. 1017.
([3]) R. K. Swank et F. C. Brown, *Phys. Rev.*, 130, 1963, p. 34.
([4]) G. Spinolo, *Phys. Rev.*, 137, 1965, p. A 1495.
([5]) N. F. Mott et Gurney, *Electronic Process in Ionic Crystals*, p. 150.
([6]) J. H. Schulman et W. D. Compton, *Color Centers in Solids*, p. 52.
([7]) C. C. Klick, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 894.
([8]) Des mesures à 2°K montrent une bande d'absorption très faible, située du côté des grandes longueurs d'onde de la bande F, qui pourrait correspondre à la transition directe $1\,s \to 2\,s$.

(*Service de Physique du Solide et de Résonance magnétique, C. E. N., Saclay.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Action de broyages prolongés sur l'antimoine.* Note (*) de MM. **Yusuf Tekiz** et **Charles Legrand**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les échantillons soumis à un broyage intensif dans un vibrobroyeur sont examinés par diffraction de rayons X et par microscopie électronique. L'effet total montre une anisotropie de fragmentation liée aux plans de clivage facile. Les traitements thermiques permettent une bonne restauration du réseau.

Après avoir étudié l'influence du broyage sur l'oxyde de zinc ([1]) nous avons porté notre choix sur un métal afin d'observer si le type de liaison entrant en jeu dans ce cas amène des effets un peu différents. L'antimoine avec sa structure hexagonale et son aptitude au clivage nous a paru intéressant à cet égard.

Nous avons utilisé les mêmes techniques que pour l'oxyde de zinc.

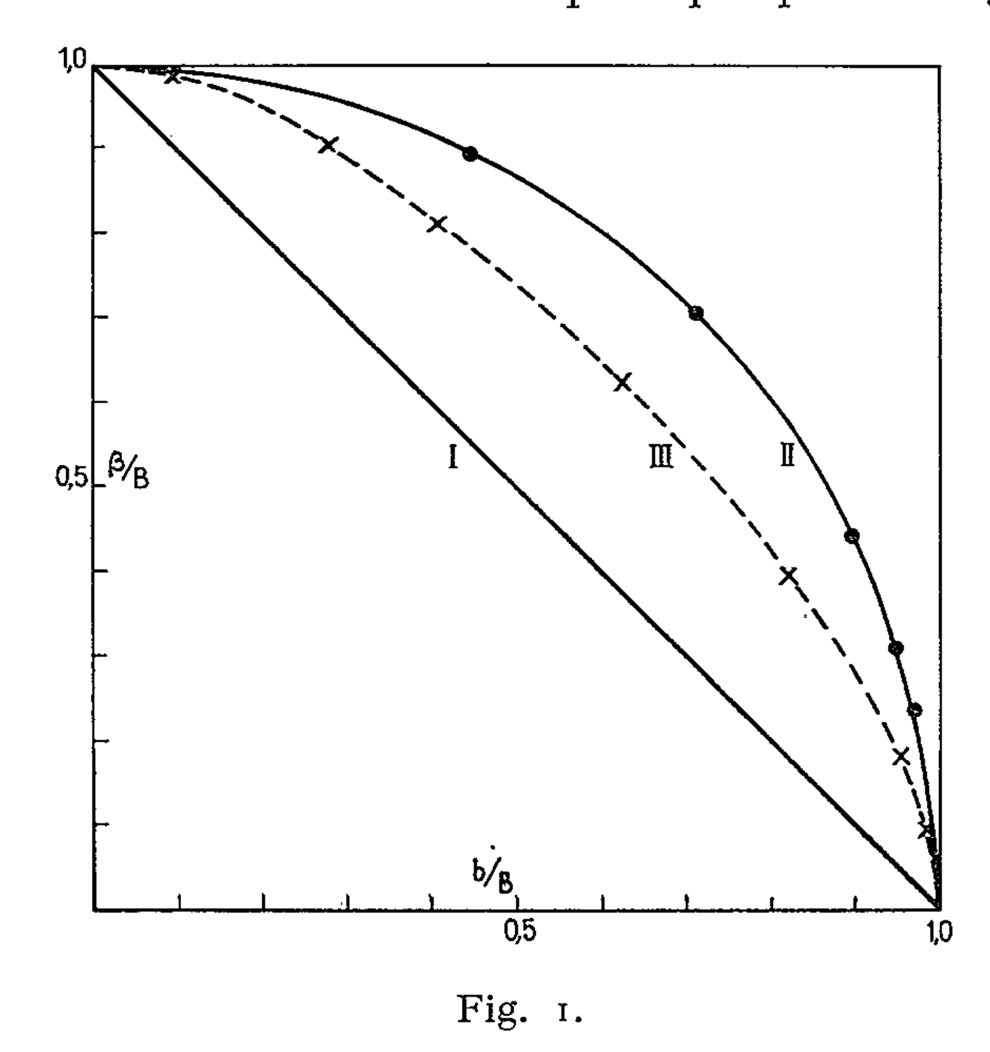


Fig. 1.

L'antimoine que nous considérons comme « initial » a été obtenu en broyant le produit commercial déjà concassé pendant 1 mn afin d'obtenir une granulométrie de l'ordre d'une dizaine de microns et en portant cette poudre grossière à 530°C pendant 48 h afin de libérer toutes les contraintes.

Pour des durées de broyage qui n'excèdent pas 60 mn, il est possible d'utiliser dans le domaine angulaire 10-50° (θ) les sept raies suivantes : (00.3), (10.2), (02.2), (20.4), (01.7), (21.2), (13.2). L'emploi de la radiation du Fe K_α permet d'éloigner ces raies les unes des autres, mais l'intensité est plus réduite. Pour les broyages de longue durée, le nombre de raies à considérer est encore plus restreint; dans ce cas, seules les

raies, (02.2) (20.4) et (21.2) pouvaient être employées. Deux raies K_β relatives aux réflexions (01.4) et (11.0) se sont révélées utiles.

Dès 5 mn de broyage, on constate un élargissement très net des raies qui demeurent symétriques.

Les largeurs intégrales B et b des raies élargies et des raies initiales ont été déterminées avec la méthode déjà décrite par l'un de nous [2].

L'analyse de la forme du profil des raies a été effectuée à l'aide d'une méthode simple également rapportée [3].

Deux résultats ont déjà été signalés pour l'antimoine dans cet article :

1° L'accord assez bon de l'expression

$$g(x) = \frac{1}{(1 + a^2 x^2)^{\frac{3}{2}}},$$

avec le profil relatif à l'échantillon considéré comme initial.

2° L'évolution de ce profil vers la forme gaussienne avec le broyage.

Cette évolution nous amène à préciser la courbe de correction à utiliser pour obtenir la largeur intégrale β des profils intrinsèques à partir de B et b.

La figure 1 montre, dans le système de coordonnées β/B et b/B, la courbe I correspondant à l'expression de Scherrer [[4], [5]], $\beta = B - b$; la courbe II correspondant à celle de Warren [6], $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ et la courbe III que nous avons tracée en composant les profils instrumentaux d'équation

$$g(x) = \frac{1}{(1 + a_1^2 x^2)^2}$$

et intrinsèque

$$f(x) = \frac{1}{(1 + a_2^2 x^2)^2}$$

en utilisant les équations que Jones a déjà données [5] pour β/B et b/B.

L'utilisation de l'équation

$$f(x) = \frac{1}{(1 + a_2^2 x^2)^2}$$

nous paraît plus propre à interpréter l'évolution des profils observés.

D'autre part, l'emploi de l'équation

$$g(x) = \frac{1}{(1 + a_1^2 x^2)^2} \quad \text{au lieu de} \quad g(x) = \frac{1}{(1 + a_1^2 x^2)^{\frac{3}{2}}}$$

n'entraîne qu'une légère différence pour β indiscernable compte tenu de la précision des mesures, mais facilite beaucoup le calcul.

En utilisant cette courbe, nous avons déterminé les valeurs de β pour les raies correspondant à des broyages de 5, 30 et 60 mn.

La figure 2 montre la répartition des points obtenus.

Ces points ne se disposent pas sur des courbes régulières. En les joignant, on obtient trois lignes brisées qui évoluent parallèlement entre

elles. Cette disposition très particulière de nos points expérimentaux ne pourrait s'expliquer que difficilement par une série d'erreurs. Pour éliminer tout doute à cet égard, les mesures ont été répétées en s'adressant à la radiation K_α du cobalt puis du fer. Les résultats montrent, d'une façon certaine, une nette anisotropie dans le comportement des cristaux d'antimoine vis-à-vis du broyage.

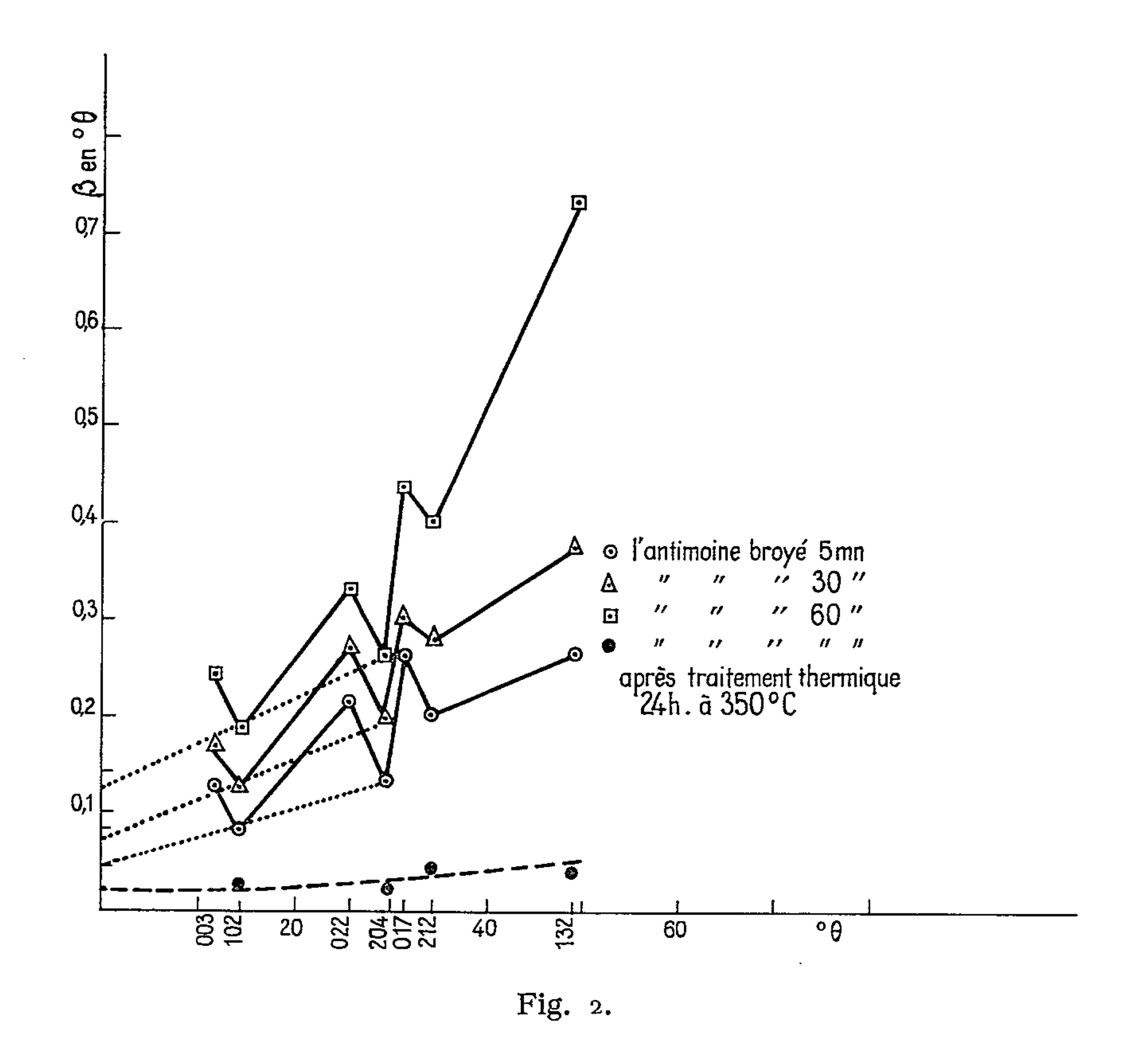


Fig. 2.

Dans le cas où les effets de broyage sont beaucoup plus isotropes, on peut utiliser les courbes $\beta(\theta)$ pour obtenir comme dans le cas de ZnO [2] par extrapolation une valeur moyenne de ε et de P. Pour l'antimoine, une telle opération ne serait pas significative, mais en considérant les deux raies homologues (10.2) et (20.4), on voit qu'il est possible de calculer la valeur de ε et P pour cette direction (10.2).

De la relation déjà établie [2], $\beta \cos\theta = (\lambda/\varepsilon) + \mathrm{P} \sin\theta$, nous pouvons déduire pour chacune des deux raies (10.2) et (20.4) :

$$\beta_1 \cos\theta_1 - \mathrm{P} \sin\theta_1 = \frac{\lambda}{\varepsilon},$$

$$\beta_2 \cos\theta_2 - \mathrm{P} \sin\theta_2 = \frac{\lambda}{\varepsilon},$$

d'où

$$\mathrm{P} = \frac{\beta_2 \cos\theta_2 - \beta_1 \cos\theta_1}{\sin\theta_2 - \sin\theta_1}.$$

Dans le cas de la radiation du cuivre où $\theta_1 = 14^\circ,31$ et $\theta_2 = 29^\circ,67$, on obtient pour 5,30 et 60 mn de broyage :

$$P_{(10.2)} = 0,14;\quad 0,19;\quad 0,18 \quad \text{en } {}^\circ\theta.$$

On trouve pour $\varepsilon_{(10.2)}$: 2 000, 1050 et 625 Å.

L'extrapolation graphique obtenue en utilisant les deux points : $\beta_{(10.2)}$ et $\beta_{(10.4)}$ conduit à des valeurs très voisines.

La microscopie électronique a révélé des répartitions de dimensions très hétérogènes pour toutes ces durées de broyage, et la sublimation partielle des grains d'antimoine sous le faisceau électronique fausse les résultats de sorte que nous n'avons pu retenir une valeur pour ε obtenue par microscopie. Il n'est malheureusement pas possible de calculer les valeurs de P pour d'autres points de la figure, car nous manquons de raies homologues. Nous pouvons seulement dire que $\varepsilon_{(00.3)}$ et $\varepsilon_{(01.7)}$ sont nettement plus petits que $\varepsilon_{(10.2)}$. En effet, les directions des plans (00.3) et (01.7) sont très voisines et les valeurs les plus faibles de toutes, trouvées pour $\varepsilon_{(00.3)}$ et $\varepsilon_{(01.7)}$ s'expliqueraient par les clivages faciles pour les plans (00.1). On trouve aussi une valeur de ε faible pour la direction correspondant aux plans (10.4) qui sont des plans de mâclage facile.

Le chauffage de l'échantillon broyé au préalable pendant 60 mn à 350°C pendant 24 h provoque une restauration du réseau à peu près complète quoique les échantillons les plus broyés manifestent une légère différence dans leur retour à l'état initial. Le profil de la raie étudiée (01.4) K_β revient à peu près exactement à celui qui caractérise l'état initial ([3]), ce qui nous permet d'utiliser la courbe de correction ([3]). On obtient ainsi sur la figure 2 la courbe très proche de l'axe des abscisses. La valeur β_0 obtenue par l'extrapolation facile des points expérimentaux correspond à 4 400 Å. On se trouve donc en présence d'une restauration du réseau à peu près complète accompagnée de l'accroissement des dimensions des grains, phénomènes attendus de l'action d'un traitement à une température qui doit se trouver au-dessus du point de recristallisation.

En conclusion, dans le cas de l'antimoine, on constate un effet de fragmentation important bien que l'effet de déformation du réseau demeure prépondérant comme le montre l'évolution de la forme des profils des raies. L'anisotropie de l'effet total doit être reliée à la fragmentation préférentielle dans les directions de clivage facile. Les deux effets sont sensibles aux traitements thermiques qui restaurent à peu près complètement le réseau tout en favorisant la croissance des grains.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) Y. Tekiz et C. Legrand, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1507.
([2]) Y. Tekiz, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 772.
([3]) Y. Tekiz, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1602.
([4]) P. Scherrer, *Gott. Nachr.*, 2, 1918, p. 98.
([5]) F. W. Jones, *Proc. Roy. Soc., London*, 166 A, 1938, p. 16.
([6]) B. E. Warren et J. Biscoe, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 21, 1938, p. 49.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., à Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Structure de tellurures ternaires* MM'_2Te_4. Note (*) de MM. **Maurice Chevreton** et **Gilbert Bérodias**, transmise par M. Louis Néel.

On prépare six composés nouveaux, MTi_2Te_4 (M = V, Cr), MV_2Te_4 (M = Ti, Cr), MCr_2Te_4 (M = Ti, V), à structures lacunaires ordonnées, isotypes de Cr_3Te_4.

Au cours d'une étude antérieure [1], l'un de nous a montré la fréquence de la structure M_3X_4 à lacunes ordonnées, dérivée du type B 8 et mise en évidence pour la première fois par Okasaki et Hirakawa dans Fe_3Se_4 [2]. Ce type structural, dont une description a été donnée à propos de Cr_3Se_4 [[1], [3]], se manifeste non seulement chez les chalcogénures binaires M_3X_4 des métaux de transition, mais encore parmi des composés ternaires : séléniures MCr_2Se_4 [[1], [4]], par exemple, et certains sulfures MM'_2S_4 [5].

Nous étudions ici les tellurures ternaires MM'_2Te_4 obtenus en essayant pour M et M′ toutes les valeurs M(M′) = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni. La préparation de ces composés en tubes de silice scellés, à partir des éléments très purs, ainsi que la méthode d'étude aux rayons X à l'aide d'une chambre de Guinier, ont été décrites par ailleurs [[1], [3]]. La radiation utilisée est $CuK\alpha_1$.

Tellurures binaires. — Dans les cas particuliers où M = M′, la structure de type Fe_3Se_4 a été trouvée pour Ti_3Te_4 [[1], [6]], V_3Te_4 [7] et Cr_3Te_4 [[1], [8]]. Grønvold et coll. [9], étudiant les tellurures de fer, n'ont pu obtenir le composé Fe_3Te_4. Nos propres tentatives de préparation de Mn_3Te_4 ont échoué. Par contre, l'un de nous [1] a préparé et étudié les composés Co_3Te_4 et Ni_3Te_4. Les raies s'indexent à l'aide d'une maille hexagonale de type B 8 [10], en bon accord avec les résultats de Haraldsen et coll. [11] pour Co_3Te_4 et ceux de Klemm et Fratini [12] pour Ni_3Te_4. De plus, pour ces deux composés, on observe la raie 00.1, interdite dans le type B 8, et qui manifeste vraisemblablement l'alternance selon l'axe *c* de plans « pleins » et de plans lacunaires en cations, comme c'est le cas chez la plupart des chalcogénures des métaux de transition dont la structure dérive du type B 8 [13]. Mais il faut admettre ici que les lacunes sont distribuées au hasard dans les plans lacunaires.

Tellurures ternaires. — Nos préparations de tellurures ternaires comportent deux traitements thermiques de 2 jours à 1 100°C avec broyage intermédiaire; elles se terminent par refroidissement lent (12,5°/h). Par ce procédé, comme d'ailleurs par trempe des ampoules dans l'eau glacée à partir de 800°C, nous n'avons pu obtenir que les six composés MM'_2Te_4

suivants : VTi_2Te_4, $CrTi_2Te_4$, TiV_2Te_4, CrV_2Te_4, $TiCr_2Te_4$ et VCr_2Te_4. Leurs diagrammes s'indexent commodément à l'aide d'une maille non conventionnelle, monoclinique centrée, dont les paramètres sont liés aux paramètres a' et c' de la pseudo-maille B 8 par les relations : $a \sim a'\sqrt{3}$; $b \sim a'$; $c \sim 2c'$. L'étroite analogie des indices des raies et dans une large mesure celle des intensités relatives permettent d'établir l'isotypie de ces

TABLEAU I.

Diagramme de $TiCr_2Te_4$. *Chambre de Guinier.* $\lambda(CuK\alpha_1) = 1{,}540\,51$ Å.

Iobs.	$10^5 \sin^2\theta$ obs.	$10^5 \sin^2\theta$ cal.	h k l I	h k l C	h k l B8
f	1503 $\pm$ 17	1512	002	$20\bar{2}$	00.1
f	1620 $\pm$ 17	1620	$10\bar{1}$	001	
f	1666 $\pm$ 17	1675	101	$20\bar{1}$	
f	4306 $\pm$ 27	4304	011	$11\bar{1}$	
tf	5073 $\pm$ 29	5077	200	200	10.0
f+	5194 $\pm$ 29	5196	110	110	
m	6047 $\pm$ 31	6048	004	$40\bar{4}$	00.2
m-	6458 $\pm$ 32	6479	$20\bar{2}$	002	
F	6656 $\pm$ 33	6653	$11\bar{2}$	$11\bar{2}$	10.1
m-	6699 $\pm$ 33	6699	202	$40\bar{2}$	
m	6774 $\pm$ 33	6763	112	$31\bar{2}$	
f	7331 $\pm$ 34	7327	013	$31\bar{3}$	
tf	9434 $\pm$ 38	9437	211	$31\bar{1}$	
m-	10885 $\pm$ 41	10856 10905	105 $20\bar{4}$	$60\bar{5}$ $20\bar{4}$	
m	11131 $\pm$ 41	11134	$11\bar{4}$	$31\bar{4}$	10.2
F-	11370 $\pm$ 42	11345 11353	204 114	$60\bar{4}$ $51\bar{4}$	
tf	11853 $\pm$ 42	11884	301	$40\bar{1}$	
tf	12232 $\pm$ 43	12241	$21\bar{3}$	$11\bar{3}$	
tf	14553 $\pm$ 46	14578	$30\bar{3}$	003	
F	15351 $\pm$ 47	15350	310	310	11.0
F-	15706 $\pm$ 47	15706	020	020	
tf-	18194 $\pm$ 50	18178	$21\bar{5}$	$31\bar{5}$	
f	18321 $\pm$ 50	18355	$20\bar{6}$	$40\bar{6}$	
m-	18621 $\pm$ 52	18639	$11\bar{6}$	$51\bar{6}$	10.3
m	18979 $\pm$ 52	18969 19015	116 206	$71\bar{6}$ $80\bar{6}$	
tf	19546 $\pm$ 52	19499	$10\bar{7}$	$60\bar{7}$	
tf-	20252 $\pm$ 53	20295	$12\bar{3}$	$22\bar{3}$	
m	21041 $\pm$ 53	21068	$31\bar{4}$	$11\bar{4}$	11.2
f	21550 $\pm$ 54	21601	$40\bar{2}$	202	20.1
m	21749 $\pm$ 54	21728 21754	314 024	$71\bar{4}$ $42\bar{4}$	11.2
f	22009 $\pm$ 54	22041	402	$60\bar{2}$	
m	22162 $\pm$ 54	22185	$22\bar{2}$	022	20.1
m	22389 $\pm$ 55	22405 22448	222 017	$42\bar{2}$ $71\bar{7}$	
m-	24182 $\pm$ 57	24192	008	$80\bar{8}$	00.4
f	25848 $\pm$ 57	25917	$40\bar{4}$	004	20.2
m-	26610 $\pm$ 58	26563 26611	125 $22\bar{4}$	$62\bar{5}$ $22\bar{4}$	
tf	26782 $\pm$ 59	26797	404	$80\bar{4}$	20.2
f	27072 $\pm$ 59	27051 27141	224 $21\bar{7}$	$62\bar{4}$ $51\bar{7}$	
tf-	27552 $\pm$ 59	27590	321	$42\bar{1}$	
tf	27904 $\pm$ 59	27911	217	$91\bar{7}$	
tf-	32185 $\pm$ 60	32135	109	$10, 0, \bar{9}$	
tf	33192 $\pm$ 61	33257	$40\bar{6}$	$20\bar{6}$	20.3
f+	34027 $\pm$ 62	34061	$22\bar{6}$	$42\bar{6}$	
f	34600 $\pm$ 62	34544 34577	019 406	$91\bar{9}$ $10, 0, \bar{6}$	20.3
f-	34748 $\pm$ 62	34721 34722	226 $50\bar{3}$	$82\bar{6}$ 203	
tf-	35298 $\pm$ 63	35305	$12\bar{7}$	$62\bar{7}$	
ttf	36019 $\pm$ 63	36015	420	420	21.0

Intensités : F, forte ; m, moyenne ; f, faible ; t, très.

Forme quadratique rapportée à la maille I :

$$10^5 \sin^2\theta = 1269{,}3\, h^2 + 3\,926{,}5\, k^2 + 378\, l^2 + 27{,}5\, hl.$$

six composés avec Cr_3Te_4 comme avec Ti_3Te_4 et V_3Te_4. Le tableau I décrit, à titre d'exemple, le diagramme de $TiCr_2Te_4$. Le tableau II rassemble, pour les composés MM'_2Te_4 préparés et les tellurures isotypes M_3Te_4 déjà connus, les paramètres et le volume de la maille monoclinique centrée (I) ainsi que les paramètres des mailles C (conventionnelle) et A.

Les études par diffraction de neutrons, commencées en collaboration avec le Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, doivent maintenant nous permettre de préciser les positions relatives des cations M et M' et de déceler les ordres magnétiques. Des anomalies de paramètres de maille laissent déjà supposer que M et M' ne sont pas répartis au hasard dans les sites octédriques occupés. Ainsi, pour VCr_2Te_4, on remarque une valeur de c anormalement faible par rapport à celles de V_3Te_4 et Cr_3Te_4. Nous ferons alors l'hypothèse, par analogie avec celle déjà formulée pour $FeCr_2Se_4$ [1], que cette contraction est imputable à un renforcement de l'attraction électrostatique le long de l'axe c. On doit admettre alors que les plans $(00l)$ lacunaires sont peuplés d'ions V^{3+} (ou Cr^{3+}) dans VCr_2Te_4, tandis que dans V_3Te_4 et Cr_3Te_4 ces mêmes plans ne contiennent que des ions V^{2+} ou Cr^{2+}.

TABLEAU II.

Paramètres et volumes de maille des tellurures isotypes M_3Te_4 *et* MM'_2Te_4.

Maille I $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$; C $(\vec{a}_1 = \vec{a} + \vec{c};\ \vec{b}_1 = -\vec{b};\ \vec{c}_1 = -\vec{c})$; A $(\vec{a}_2 = -\vec{a};\ \vec{b}_2 = -\vec{b};\ \vec{c}_2 (= \vec{a}_1) = \vec{a} + \vec{c})$.

Les paramètres de V_3Te_4 sont calculés par extrapolation d'après les données de Grønvold et coll. [7]; ceux de Cr_3Te_4 remplacent des valeurs plus grossières précédemment publiées [8].

Composé.	Maille I.					Maille C ($b_1 = b$; $c_1 = c$).		Maille A ($a_2 = a$; $b_2 = b$; $c_2 = a_1$).
	$a (\sim a'\sqrt{3})$ (Å).	$b (\sim a')$ (Å).	$c (\sim 2c')$ (Å).	β.	V (Å³).	a_1 (Å).	β_1.	β_2.
Ti_3Te_4 [(1), (6)]	6,82	3,85	12,66	90°28'	332,4	14,33	151°35'	117°57'
VTi_2Te_4	6,77	3,83	12,68	90 45	328,6	14,29	151 44	117 31
$CrTi_2Te_4$	6,78	3,85	12,66	90 51	330,5	14,27	151 38	117 31
V_3Te_4 (7)	6,736	3,754	12,521	91 26	316,5	14,07	151 24	117 10
TiV_2Te_4	6,80	3,80	12,61	91 11	325,7	14,21	151 25	117 24
CrV_2Te_4	6,79	3,85	12,35	91 8	322,5	13,98	150 57	117 55
Cr_3Te_4	6,87	3,94	12,30	91 8	332,9	13,97	150 33	118 19
$TiCr_2Te_4$	6,84	3,89	12,53	91 8	333,0	14,16	151 7	117 45
VCr_2Te_4	6,82	3,90	12,18	90 53	323,8	13,87	150 33	118 34

En conclusion, l'hypothèse [1] se confirme, selon laquelle le type structural Fe_3Se_4 est représenté par un grand nombre de chalcogénures MM'_2X_4 des métaux de transition. Le tableau III met en

TABLEAU III.

Paramètres et volume de la maille I *des composés isotypes* $TiCr_2X_4$.

Composé.	a (Å).	b (Å).	c (Å).	β.	V (Å³).
$TiCr_2S_4$ (5)	5,95	3,41	11,34	91°20'	230
$TiCr_2Se_4$ [(1), (4)]	6,30	3,59	11,86	91 27	268
$TiCr_2Te_4$	6,84	3,89	12,53	91 8	333

évidence, pour les trois composés isotypes $TiCr_2X_4$, l'augmentation des dimensions de maille dans la suite X = S, Se, Te. Après les études systématiques X = Te et X = S ([5]), nous compléterons dans une prochaine publication ([14]) la liste, très riche, commencée avec les composés MCr_2Se_4 [([1]), ([4])], des séléniures isotypes MM'_2Se_4.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

([1]) M. CHEVRETON, *Thèse*, Lyon, 1964.

([2]) A. OKASAKI et K. HIRAKAWA, *J. Phys. Soc. Japan*, 11, 1956, p. 930.

([3]) M. CHEVRETON et F. BERTAUT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 145.

([4]) M. CHEVRETON, *Congrès de l'Union Internationale de Cristallographie*, Rome, septembre 1963.

([5]) M. CHEVRETON et A. SAPET (sous presse).

([6]) M. CHEVRETON et F. BERTAUT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1275.

([7]) F. GRØNVOLD, O. HAGBERG et H. HARALDSEN, *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, p. 971.

([8]) M. CHEVRETON, E. F. BERTAUT et F. JELLINEK, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 431.

([9]) F. GRØNVOLD, H. HARALDSEN et J. VIHOVDE, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 1927.

([10]) Les paramètres trouvés sont, pour Co_3Te_4 : $a' = 3{,}864 \pm 0{,}002$ Å; $c' = 5{,}371 \pm 0{,}007$ Å; pour Ni_3Te_4 : $a' = 3{,}918 \pm 0{,}002$ Å; $c' = 5{,}358 \pm 0{,}007$ Å.

([11]) H. HARALDSEN, F. GRØNVOLD et T. HURLEN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 283, 1956, p. 143.

([12]) W. KLEMM et N. FRATINI, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 251, 1943, p. 222.

([13]) M. CHEVRETON, E. F. BERTAUT et S. BRUNIE, Réunion annuelle de l'Association Française de Cristallographie, Rennes, 1-3 avril 1965.

([14]) G. BÉRODIAS et M. CHEVRETON (à paraître).

(*Institut National des Sciences appliquées,*
20, *avenue Albert Einstein, Villeurbanne, Rhône*
et *Laboratoire de Chimie appliquée,*
Faculté des Sciences de Lyon.)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Étude interférométrique de la diffusion Brillouin du chlorure de sodium au voisinage de* 2 537 Å. Note (*) de M. **Louis Cecchi**, présentée par M. Alfred Kastler.

Description du montage utilisé pour la vérification des formules obtenues dans une Note précédente (1) et résultats de l'étude de trois échantillons de ClNa.

1. Le cristal est éclairé (2) par une lampe à ^{202}Hg fabriquée au laboratoire; excitée en hyperfréquence, la source émet à $\lambda_0 = 2\,536{,}52$ Å une radiation fine (largeur spectrale : $s \simeq 100$ mk) et non polarisée; à surface et ouverture égales, elle fournit autant d'énergie qu'un arc Dupeyrat dans les cinq composantes de la raie du mercure naturel; sa luminance est sensiblement uniforme et fluctue peu au cours du temps.

Le flux diffusé à 90° (3), est analysé par un monochromateur à réseau suivi d'un interféromètre Fabry-Perot à couches traitées monté avec des cales adhérées; les anneaux sont enregistrés suivant une technique classique : entrée linéaire d'azote, trou isolateur, cellule à photomultiplicateurs refroidie (4). Les caractéristiques optimales du montage ont été déterminées en utilisant la méthode décrite dans [(5), (6)].

On peut interposer sur le faisceau diffusé un prisme de Foucault servant d'analyseur et une cuve contenant du ^{202}Hg sous vide destinée à absorber la « fausse diffusion », de longueur d'onde λ_0, due aux imperfections du cristal.

Des dispositifs annexes permettent de contrôler la reproductibilité des conditions d'enregistrement (constance de l'émission de la source en particulier). Les détails du montage sont précisés dans (7).

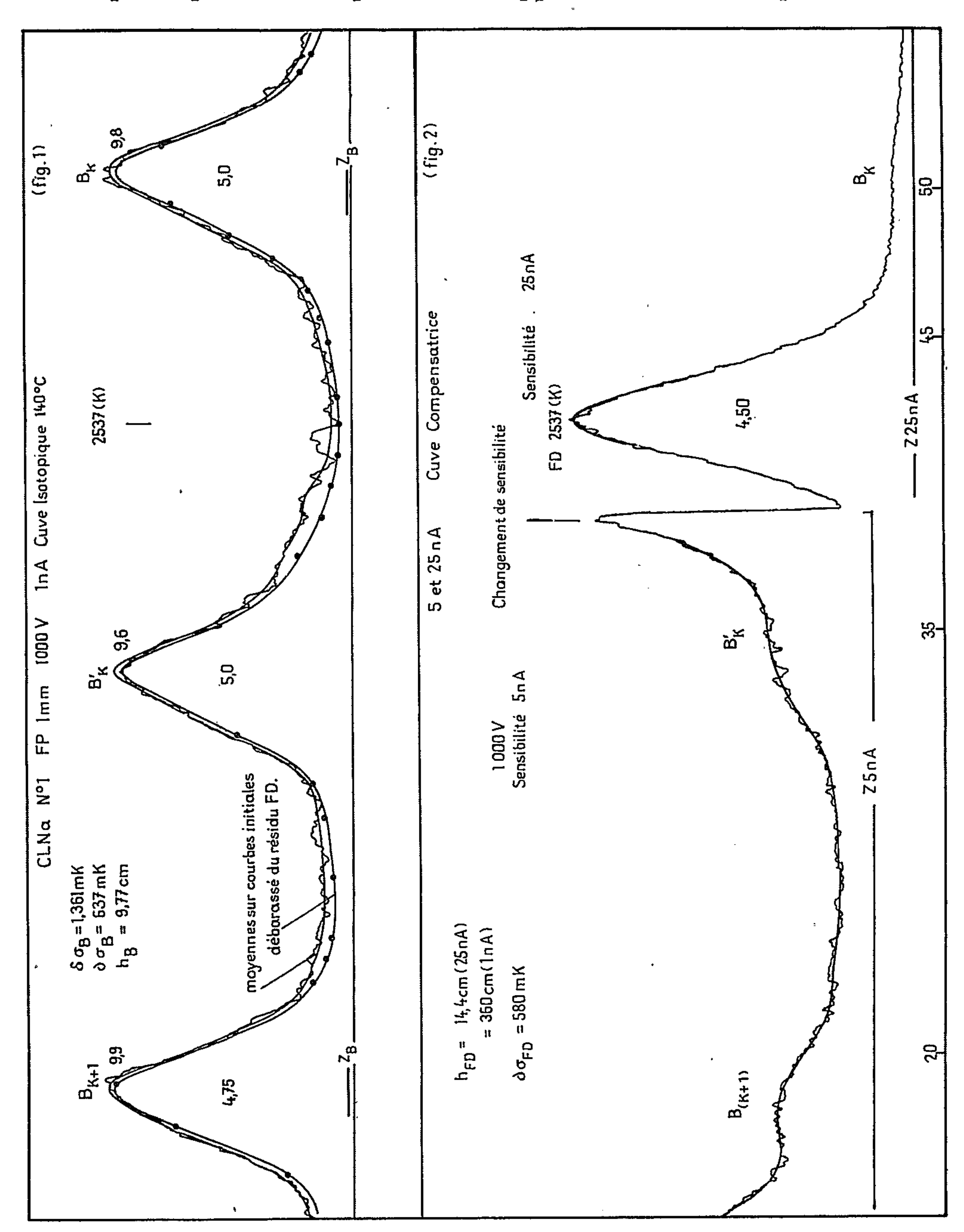
2. Les interférogrammes ont l'aspect des figures 1 et 2 (respectivement avec et sans absorption de la fausse diffusion « FD »).

Les différentes mesures d'écarts en fréquence, de largeurs de raies et d'intensités [I, formules (8), (9), (10) et (11)] ont soulevé des difficultés assez nombreuses [*cf.* (7)]; nous en signalerons deux :

La cuve à mercure n'absorbe pas complètement la fausse diffusion lorsqu'elle est trop intense; il faut corriger les courbes du résidu très dissymétrique qui perturbe les profils enregistrés (ce résidu est de l'ordre de grandeur des raies à enregistrer si le flux de fausse diffusion est de l'ordre de 500 fois le flux de diffusion Brillouin);

Nous voulions comparer directement les flux diffusés au flux excitateur [φ/Φ_0 dans I, (9)] : cela amenait à faire le rapport des surfaces enveloppées sur un ordre par une raie de diffusion et par une raie d'étalonnage; celle-ci, en effet, d'équation S, conduit au profil enregistré $Y_0 = S \star W$(2) où W est la « fonction d'appareil » (5) de l'interféromètre alors que la raie

Brillouin a pour équation $S \star \Gamma$ (I, § 3 *b*) et conduit à $Y = S \star \Gamma \star W$; γ, de l'ordre de 150 à 300 mk, n'est pas négligeable devant $s \oplus w$ [8] et les fonctions Y et Y_0 sont sensiblement différentes; nous avons cependant vérifié qu'on pouvait remplacer les rapports de surfaces par ceux des



quantités *hl*, où *h* est la hauteur et *l* la largeur d'un pic enregistré, sans introduire une erreur supérieure à 5 %; il était évidemment impossible de déduire des enregistrements la largeur propre *b* des raies Brillouin, de l'ordre de 0,1 mk d'après I (§ 2 *b*).

3.*a*. Prévisions théoriques (avec les constantes élastiques de Huntington, 1948, et les constantes élasto-optiques de Burstein, 1958; faisceau incident selon [100], faisceau diffusé selon [010], $\vec{A}$ et $\vec{P}$ perpendiculaires au plan de diffusion; $\vec{B}$ et $\vec{Q}$ dans ce plan).

Direction de la vibration.	V_e (km/s).	$\delta\sigma$ (mk).	$10^{14}\beta_{AP}$.	$10^{14}\beta_{BP}$.	$10^{14}\beta_{AQ}$.	$10^{14}\beta_{BQ}$.
Onde L [110]	4,456	1,368	5,43	0	0	0,023
» T [1$\bar{1}$0]	2,404	738	0	0,048	0,048	0
» T′ [001]	2,885	884	0	0	0	0

b. Résultats expérimentaux. — Nous avons étudié deux échantillons obtenus par fusion (1, O.N.E.R.A., 2, quartz et silice) et un échantillon naturel (3) sur une vingtaine d'interférogrammes; seules étaient possibles les mesures sur le doublet L; elles étaient médiocres avec l'échantillon n° 3 à cause de l'intensité de la fausse-diffusion. Dans le tableau ci-dessous : $\beta_v = \beta_{AP} + \beta_{BP}$, $\beta_h = \beta_{AQ} + \beta_{BQ}$ (sans polarisation du faisceau diffusé on mesure $\beta_v + 0{,}260\,\beta_h$ par suite d'un effet polarisant du monochromateur); les nombres entre parenthèses chiffrent la dispersion des résultats, l'incertitude totale peut être évaluée au double de ces valeurs.

	$\frac{10^{10}\varphi\,FD}{\Phi_0}$.	$\frac{10^{10}\varphi}{\Phi_0}$.	$\delta\sigma$ (mk).	$10^{14}\beta_v$.	$(10^{14}\beta_v + 0{,}260\beta_h)$.
ClNa (1)	38	1,22	1377 (4)	3,70 (0,20)	4,10 (0,20)
» (2)	150	1,1	1376	–	3,8
» (3)	500	1,0	1389	–	–

c. Discussion. — *Fausse-diffusion*. — La dispersion des résultats traduit les différences de pureté des échantillons; la raie de FD avait systématiquement même largeur que la radiation excitatrice.

Diffusion Brillouin : Écarts en fréquence. — Si les constantes élastiques sont connues à 0,01 près, l'incertitude sur la valeur théorique est 4 mk; l'accord entre $1\,377 \pm 8$ [ClNa (1), meilleures mesures] et $1\,368 \pm 4$ est satisfaisant.

Largeurs des raies. — La valeur calculée de γ est 190 mk; si l'on admet que $S \star W$ est intermédiaire entre une fonction de Gauss et une fonction d'Airy, on devrait avoir $s \oplus w \oplus \gamma \simeq 520$ mk avec l'étalon de 1,27 mm et 620 mk avec celui de 0,996 mm; on a trouvé pour les largeurs enregistrées 530 et 645 mk, ce qui paraît confirmer les résultats du calcul d'élargissement.

Intensité. — L'accord avec la valeur théorique est acceptable; l'écart observé peut être dû à ce que les constantes élasto-optiques, déterminées pour $\lambda = 5\,893$ Å, varient avec la longueur d'onde.

D'autre part, d'après la théorie, $\beta_h = \beta_{BQ}$ (pour l'onde L) est négligeable devant $\beta_v = \beta_{AP}$, ce qui entraîne $\rho = \beta_h/\beta_v \simeq 0$; les mesures donnent

$\rho \simeq 0,40$, mais cette valeur, obtenue par différence de résultats correspondant à des conditions expérimentales différentes, est très sensible aux erreurs accidentelles; des mesures utilisant une technique mieux adaptée sont en cours.

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6852; cette note sera appelée (I) dans l'exposé.

(2) Surface éclairée : 4×1 cm²; ouverture du faisceau : 81,5 mstrd.

(3) Surface diffusante : $\varnothing = 1$ cm; ouverture du faisceau : 1,04 mstrd.

(4) P. Jacquinot, *J. Rech. C. N. R. S.*, 6, 1948, p. 91.

(5) R. Chabbal, *J. Rech. C. N. R. S.*, 24, 1953, p. 138.

(6) Épaisseurs utilisées : $e_1 = 0,996$ mm, $e_2 = 1,271$ mm; largeurs instrumentales : $w_1 \simeq 500$ mk, $w_2 \simeq 600$ mk; résolution correspondantess : $\mathcal{R}_1 \simeq 80\,000$, $\mathcal{R}_2 \simeq 100\,000$; transparence maximale des étalons : 0,48.

(7) L. Cecchi, *Thèse*, Montpellier, 1964.

(8) La notation $X \star Y$ représente le produit de convolution de deux fonctions; $x \oplus y$ symbolise la relation entre les largeurs de ces fonctions.

(*Laboratoire de Physique de l'État Cristallin, Faculté des Sciences, chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectres d'absorption des chlorures doubles de cobalt et de césium dans le proche ultraviolet.* Note (*) de Mme **Nicole Pelletier-Allard**, transmise par M. Alfred Kastler.

Les spectres d'absorption de $CoCs_2Cl_4$ et $CoCs_3Cl_5$ ont été faits dans le proche ultraviolet. Les résultats expérimentaux sont donnés, ainsi que leur interprétation théorique.

Les chlorures doubles anhydres de cobalt et de césium, $CoCs_2Cl_4$ et $CoCs_3Cl_5$, sont respectivement orthorhombique [1] et quadratique [2]. Dans ces deux sels l'ion cobalt Co^{2+} est placé au centre de tétraèdres irréguliers d'ions Cl^-.

Les spectres d'absorption de ces sels avaient été réalisés dans les régions de l'infrarouge [3] et du visible [4]. Nous avons complété cette étude en faisant les spectres dans la région de l'ultraviolet. L'ensemble des résultats expérimentaux est appliqué au calcul théorique des niveaux d'énergie de l'ion Co^{2+} placé dans un entourage tétraédrique.

Tableau I.

Absorption ultraviolette de $CoCs_2Cl_4$.

$E \parallel A_2$			$E \parallel A'_2$			$E \parallel A''_2$		
σ (cm⁻¹).	I.	L.	σ (cm⁻¹).	I.	L.	σ (cm⁻¹).	I.	L.
26 342	m	e	26 342	m	e	26 342	F	e
26 395	F	e	26 395	F	e	26 395	m	l
26 465	m	e	26 465	m	e	26 465	f	l
26 624	m	e	26 624	m	e	26 624	F	e
26 674	m	l	26 674	m	l	26 674	f	
26 747	f		26 747	f		26 747	tf	
26 914	F	l	26 914	tf		26 914	tf	
26 962	f		26 962	tf		26 962	tf	
30 437	F	e	30 437	f	e	30 437	F	e
30 475	F	l	30 475	f	l	30 475	F	l
30 630	f	l	30 630	f	l	30 630	f	l
30 730	f	e	30 730	f	l	30 730	f	l
30 820	f		30 820	tf		30 820	f	l
30 910	f		30 910	tf		30 910	f	l
31 110	m	l	31 110	m	l	31 110	m	l
32 390	m	e	32 390	F	e	32 390	F	e
32 470	F	l	32 470	F	tl	32 470	F	tl
32 570	F	l	32 570	F	tl	32 570	F	tl
32 670	F	l	32 690	F	tl	32 670	F	e
32 710	F	l				32 710	F	l

F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible; e, étroite; l, large; tl, très large.

Pour le domaine des longueurs d'onde comprises entre 2 000 et 4 000 Å, nous avons utilisé un spectrographe Hilger à deux prismes de quartz et comme source une lampe à hydrogène. Les spectres ont été obtenus à différentes températures (300, 77, 20, 4,2 et 1,6°K).

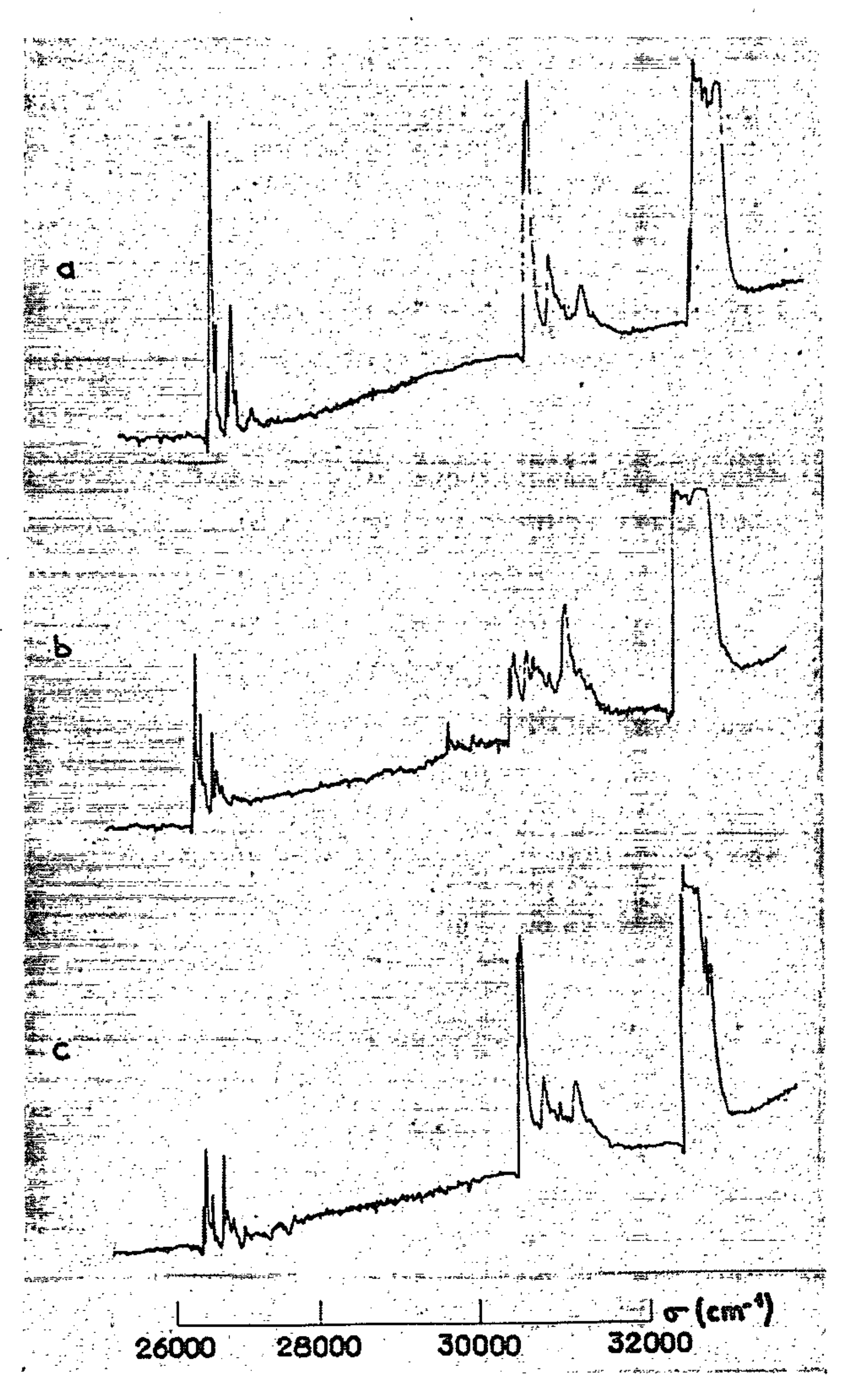


Fig. 1. — Spectres d'absorption de $CoCs_2Cl_4$ à 4,2°K en lumière polarisée.

(a) Champ électrique de l'onde E parallèle à A_2;
(b) » » » » A'_2;
(c) » » » » A''_2.

Les expériences ont été faites en lumière polarisée, sur des lames monocristallines orientées de 1,5 mm d'épaisseur. Ces lames sont respectivement perpendiculaires à chacun des trois axes binaires A_2, A'_2 et A''_2 dans le cas de $CoCs_2Cl_4$, et respectivement perpendiculaires et parallèles à l'axe quaternaire A_4 dans le cas de $CoCs_3Cl_5$.

L'enregistrement densitométrique des spectres photographiques (*fig.* 1 et 2) met en évidence, pour les deux sels, trois régions distinctes d'absorption, vers 26 600, 31 000 et 32 500 cm^{-1}. Sur les tableaux I et II sont portées, pour les différentes polarisations, les fréquences σ des raies d'absorption avec indication de leur intensité (I) et de leur largeur (L).

TABLEAU II.

Absortion ultraviolette de $CoCs_3Cl_5$.

$E_\perp A_4$.			$E_\parallel A_4$.			$E_\perp A_4$.			$E_\parallel A_4$.		
σ (cm^{-1}).	I.	L.	σ (cm^{-1}).	I.	L.	σ (cm^{-1}).	I.	L.	σ (cm^{-1}).	I.	L.
26 322	m	e	26 322	f	e	30 857	m	l	30 857	F	e
26 343	tf		26 343	F	e	30 892	F	e	30 892	f	e
26 356	F	e	26 356	f		30 960	f		30 960	f	l
26 389	tf		26 389	m	e	31 004	f		31 004	f	
26 426	tf		26 426	m	e	31 035	f		31 035	tf	
26 463	f	l	26 463	f	e	31 090	f		31 090	f	l
26 522	tf		26 522	tf		31 150	f		31 150	tf	
26 552	tf		26 552	tf		31 210	m	l	31 210	F	l
26 572	tf		26 572	tf	e	31 240	m	l	31 240	F	l
26 600	m	e	26 600	f	e	31 296	tf		31 296	tf	
26 620	tf		26 620	m	e	31 380	tf		31 380	m	e
26 638	m	e	26 638	f		31 510	tf		31 510	m	l
26 670	f		26 670	f	l						
26 705	f		26 705	f	l	32 530	m	e			
26 748	f		26 748	tf	l	32 555	F	e	32 565	F	tl
26 890	f	m	26 890	tf		32 580	F	e			
26 902	f	m	26 902	m	e	32 610	F	l			
26 915	f	m	26 915	tf		32 660	F	l	32 660	tf	e
						32 680	F	l	32 680	F	e
30 602	F	e	30 602	m	e	32 710	F	l	32 710	m	l
30 647	m	e	30 647	f		32 740	F		32 740	tf	
30 677	m	e	30 677	m	e	32 775	f		32 775	f	
30 709	m	e	30 709	F	e	32 820	f		32 820	m	e
30 747	f		30 747	f	l	32 845	f	e	32 845	tf	
30 807	f		30 807	m	l	32 870	f		32 870	f	e

F, forte; m, moyenne; f, faible; tf, très faible; e, étroite; l, large; tl, très large.

La comparaison entre les spectres d'absorption des deux sels et le schéma de décomposition des termes de l'ion libre Co^{2+} (³) permet de penser que la bande 26 600 cm^{-1} est due aux transitions entre le niveau de base et les niveaux issus de ^2D, bien que ceux-ci soient très mélangés par le champ cristallin aux niveaux issus de ^2G, ^2H et ^2P.

Les bandes 31 000 et 32 500 cm^{-1} sont attribuées aux transitions entre le niveau de base et les niveaux issus de ^2F. L'énergie de ces derniers niveaux, observée expérimentalement, est inférieure d'environ 1500 cm^{-1} à l'énergie calculée à l'aide des paramètres du champ cristallin récemment

déterminés [3]. Cet abaissement peut s'expliquer, du moins partiellement, par l'existence d'une interaction entre la configuration d^7 et la configuration $d^6 s$.

L'analyse détaillée du spectre montre que le nombre des bandes obtenues expérimentalement est trop grand pour que ces bandes soient toutes dues

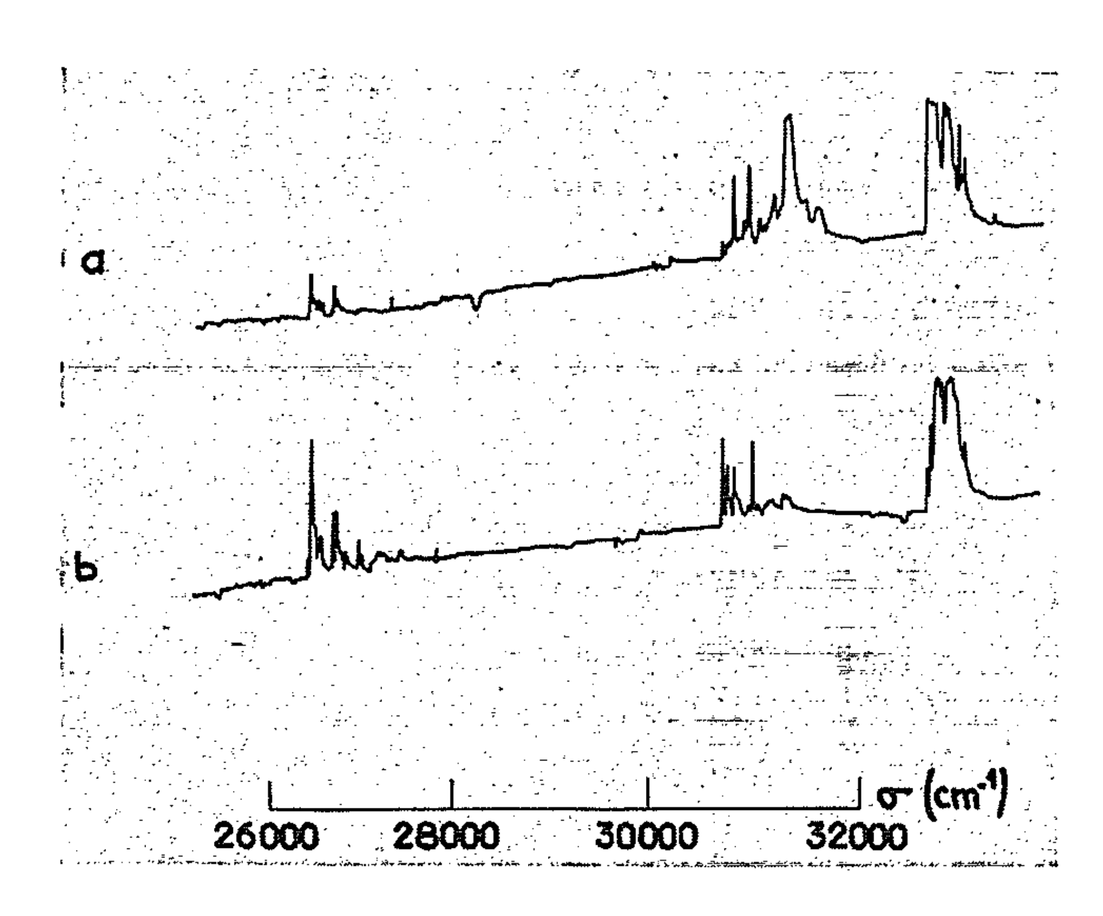


Fig. 2. — Spectres d'absorption de $CoCs_3Cl_5$ à 4,2°K en lumière polarisée.
(*a*) Champ électrique de l'onde E parallèle à A_4;
(*b*) » » » perpendiculaire à A_4.

à des transitions purement électroniques. Ainsi l'action combinée du champ cubique, du champ cristallin de symétrie inférieure et du couplage spin-orbite, décompose en sept sous-niveaux le niveau ^2F de l'ion libre, alors que, dans cette région, nous avons trouvé 18 raies pour $CoCs_2Cl_4$ et 30 raies pour $CoCs_3Cl_5$. On peut donc penser qu'il se produit des transitions vibrationnelles s'ajoutant aux transitions électroniques.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) M. A. PORAI-KOSHITZ, *Kristallografiya*, 1, 1956, p. 291.
(2) H. M. POWELL et A. F. WELLS, *J. Chem. Soc.*, London, 1935, p. 359.
(3) N. PELLETIER-ALLARD, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2170.
(4) N. ALLARD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3970.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

LUMINESCENCE. — *Luminescence des sulfures stimulée par impulsions thermiques.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Clebant**, **Raymond Brun** et **Gilles Batailler**, transmise par M. Louis Néel.

Description d'un montage expérimental permettant la réalisation de gradients thermiques élevés au sein d'une couche monogranulaire d'un sulfure luminescent. Le signal de stimulation, dont l'importance semble croître avec la phosphorescence du sulfure, peut être relié au flux thermique dissipé et à la température superficielle du support.

En vue d'utiliser les propriétés luminescentes des sulfures à la mesure des températures instationnaires superficielles de corps placés dans l'écoulement d'un tube à choc, on réalise un montage expérimental (*fig.* 1) permettant de simuler dans une certaine mesure des conditions thermiques analogues.

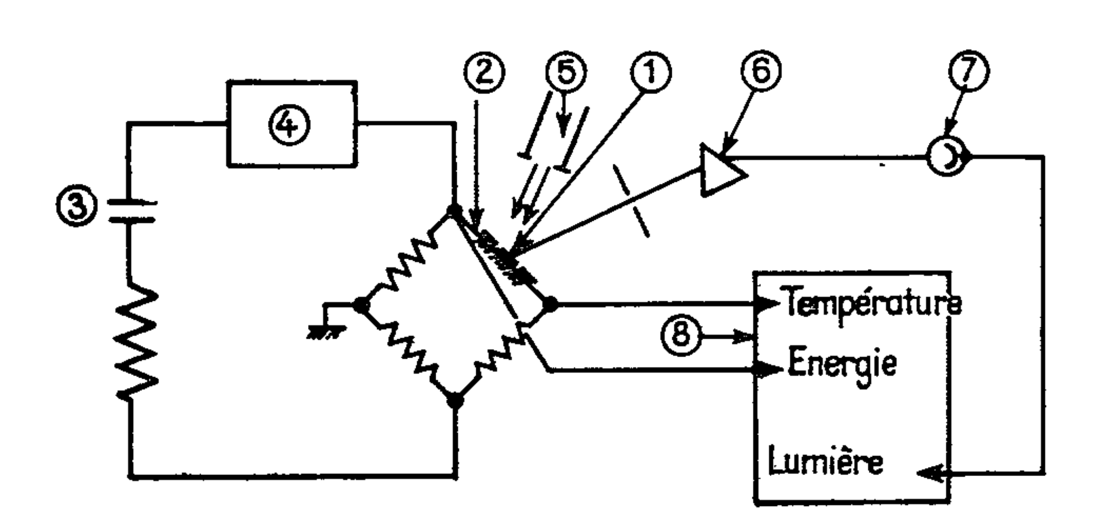


Fig. 1. — Schéma de principe.

Un dépôt de sulfure monogranulaire (1) (épaisseur de la couche voisine de 10 μ) est appliqué sur un film mince de platine (2) (épaisseur de quelques fractions de micron), lui-même déposé sur une plaque de verre par cuisson répétée de couches de solution colloïdale. On provoque par effet Joule une brusque dissipation d'énergie dans le film de platine : pour ce faire on utilise le courant de décharge d'un condensateur (3); un interrupteur électronique (4) permet l'établissement quasi instantané de ce courant, la forte valeur de la capacité assurant sa constance pendant le temps relativement bref de la mesure (*fig.* 2 *a*). Le film est placé dans un pont de Wheatstone dont le déséquilibre amplifié permet de connaître l'évolution de la température du film (*fig.* 2 *b*), c'est-à-dire, avec une très bonne précision, celle de surface du verre ([1]).

Par ailleurs, le sulfure, excité de façon permanente (5) par la raie ultraviolette 3 650 Å, réémet une bande de fluorescence dont on mesure la densité spectrale pour le maximum d'émission à l'aide d'un ensemble

spectrographe-photomultiplicateur (6 et 7). On obtient ainsi simultanément sur oscillographe (8) l'enregistrement de la température du film et le signal de la luminescence.

Les résultats obtenus avec différents types de sulfures peuvent être schématisés par les trois oscillogrammes de la figure 3 pour lesquels la forme des signaux varie selon l'importance de la phosphorescence.

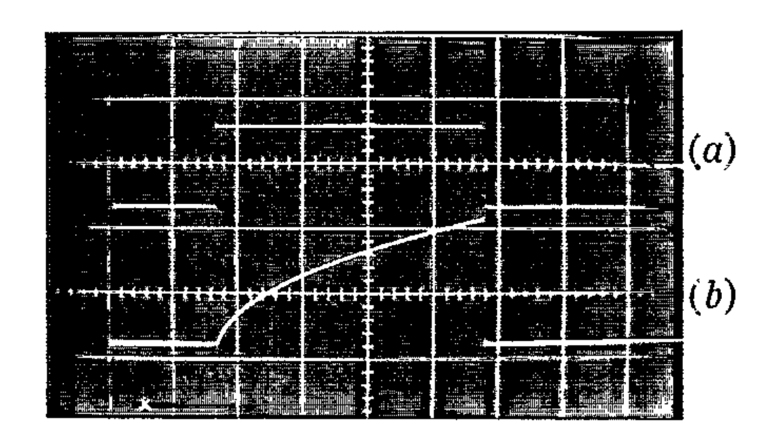


Fig. 2.

(*a*) Courant de décharge correspondant à un flux de 100 W/cm² dans un film de 100 Ω et de 0,1 cm² de surface.

(*b*) Déséquilibre correspondant du pont.

Balayage : 2 ms par division.

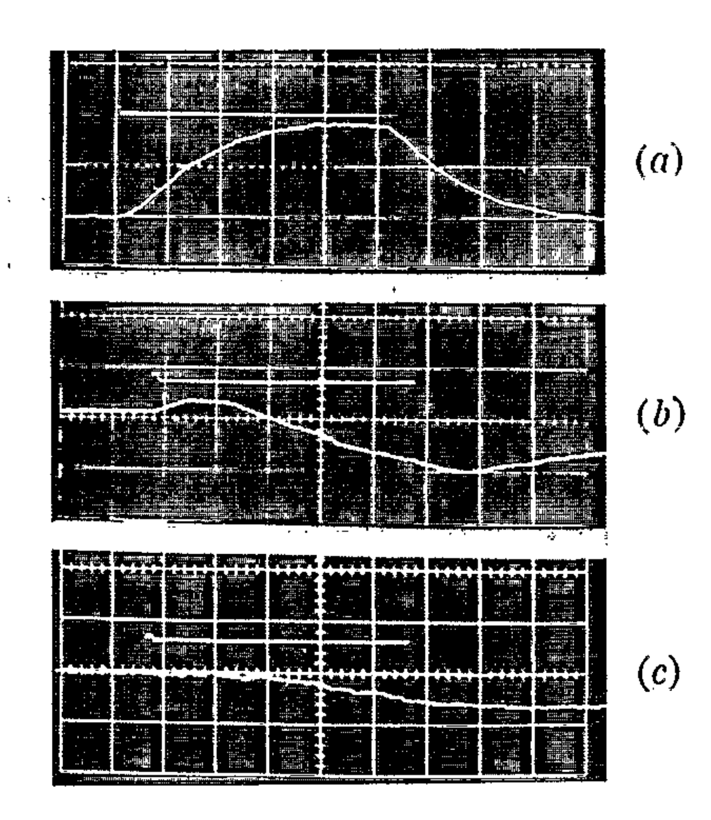


Fig. 3.

(*a*) Sulfure à phosphorescence longue [SZn (Cu)].

(*b*) Sulfure électroluminescent.

(*c*) Sulfure à phosphorescence courte [SZn Cd (Ag)].

Balayage : 2 ms par division.

L'application d'une énergie thermique simultanément à l'excitation ultraviolette met en évidence une plus ou moins longue période de stimulation suivie d'une extinction [non observable sur l'oscillogramme (*a*) en raison de la courte durée de l'impulsion thermique]. L'ampleur de ces deux phénomènes semble résulter de l'importance relative de deux effets compétitifs : libération dans la bande de conductibilité des électrons

piégés et activation des électrons de la bande de valence entraînant l'extinction thermique de la luminescence des sulfures lorsque la température est suffisamment élevée.

Du fait de l'existence de cette phase de stimulation, l'utilisation d'un sulfure même peu phosphorescent suivant la méthode classique de mesure de température de surface en régime stationnaire se trouve compliquée [(2), (3)]. Par contre, le signal de stimulation lui-même peut être utilisé pour déterminer une variation rapide de température de surface, le choix d'un sulfure très phosphorescent accroissant d'autant la sensibilité dL/dT de la mesure.

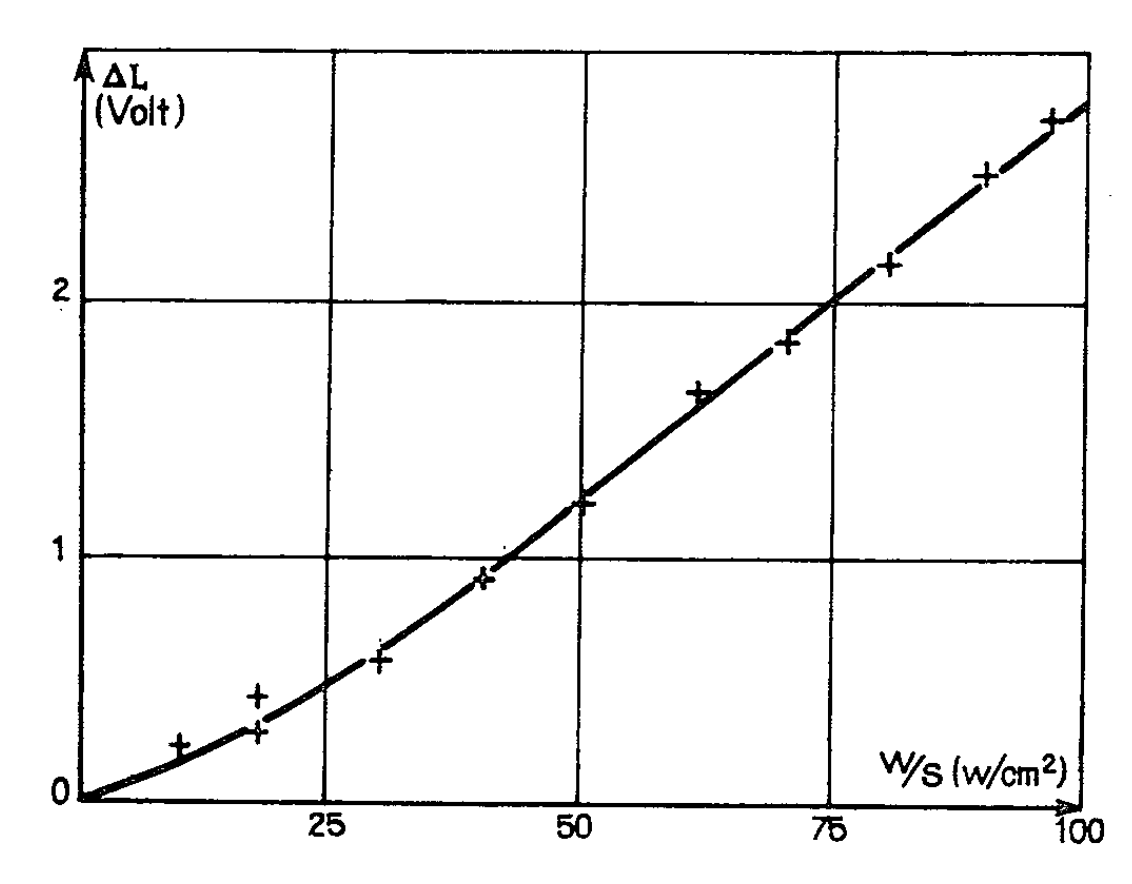


Fig. 4. — Variation du signal de stimulation en fonction du flux superficiel (t = 8 ms).

Par exemple, dans le cas du sulfure (C) un flux de chaleur superficiel de 100 W/cm^2 provoque une élévation de température du film de platine de l'ordre de 50°C en un temps t égal à 8 ms; l'intensité du signal lumineux se trouve alors multipliée par 3,8.

Nous avons ainsi relié, dans le cas d'un flux de chaleur constant, l'intensité de ce signal ΔL à la puissance dissipée par unité de surface (W/s) (*fig.* 4).

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) A. J. Chabai et R. J. Enrich, *J. Appl. Phys.*, 26, 1955, p. 779.
(2) P. Thureau, *Publ. scient. et tech. Min. Air.*, n° 349, 1959.
(3) J. P. Leroux, *Publ. scient. et tech. Min. Air*, N. T. n° 119, 1962.
(4) D. Curie, *Luminescence cristalline*, Dunod, Paris, 1960.

(*Laboratoire d'Électrotechnique,*
Faculté des Sciences, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Courbe d'excitation de la réaction* (*n*, 2 *n*) *sur le cuivre* 63 *de* 16,59 *à* 17,71 MeV. Note (*) de MM. **Gérard Bardolle**, **Jean Cabe** et **Michel Laurat**, transmise par M. Francis Perrin.

L'utilisation du faisceau d'un Van de Graaff 2 MeV nous a permis de mesurer la courbe d'excitation de la réaction ^{63}Cu (*n*, 2*n*). La courbe obtenue présente une structure de faible amplitude et d'une largeur de l'ordre de 50 keV.

Nous avons mesuré en valeur relative la section efficace (*n*, 2*n*) du cuivre 63 pour des neutrons d'énergie comprise entre 16,590 et 17,710 MeV, avec des intervalles de 25 keV environ.

Les quelques courbes d'excitation de la réaction (*n*, 2*n*) antérieures ont été réalisées avec une résolution en énergie de quelques centaines de kiloélectrons-volts, et avec des intervalles de cet ordre de grandeur, en particulier par L. A. Rayburn (¹) et A. V. Cohen et P. H. White (²). Seuls, à notre connaissance P. Kulisic et coll. (³) ont mesuré la section (*n*, 2*n*) du fluor avec une bonne résolution et des points plus rapprochés. Disposant de neutrons d'une résolution de l'ordre de 25 keV, nous avons cherché s'il existait une structure fine dans la courbe d'excitation de la réaction (*n*, 2*n*) pour un corps de A moyen comme le cuivre 63.

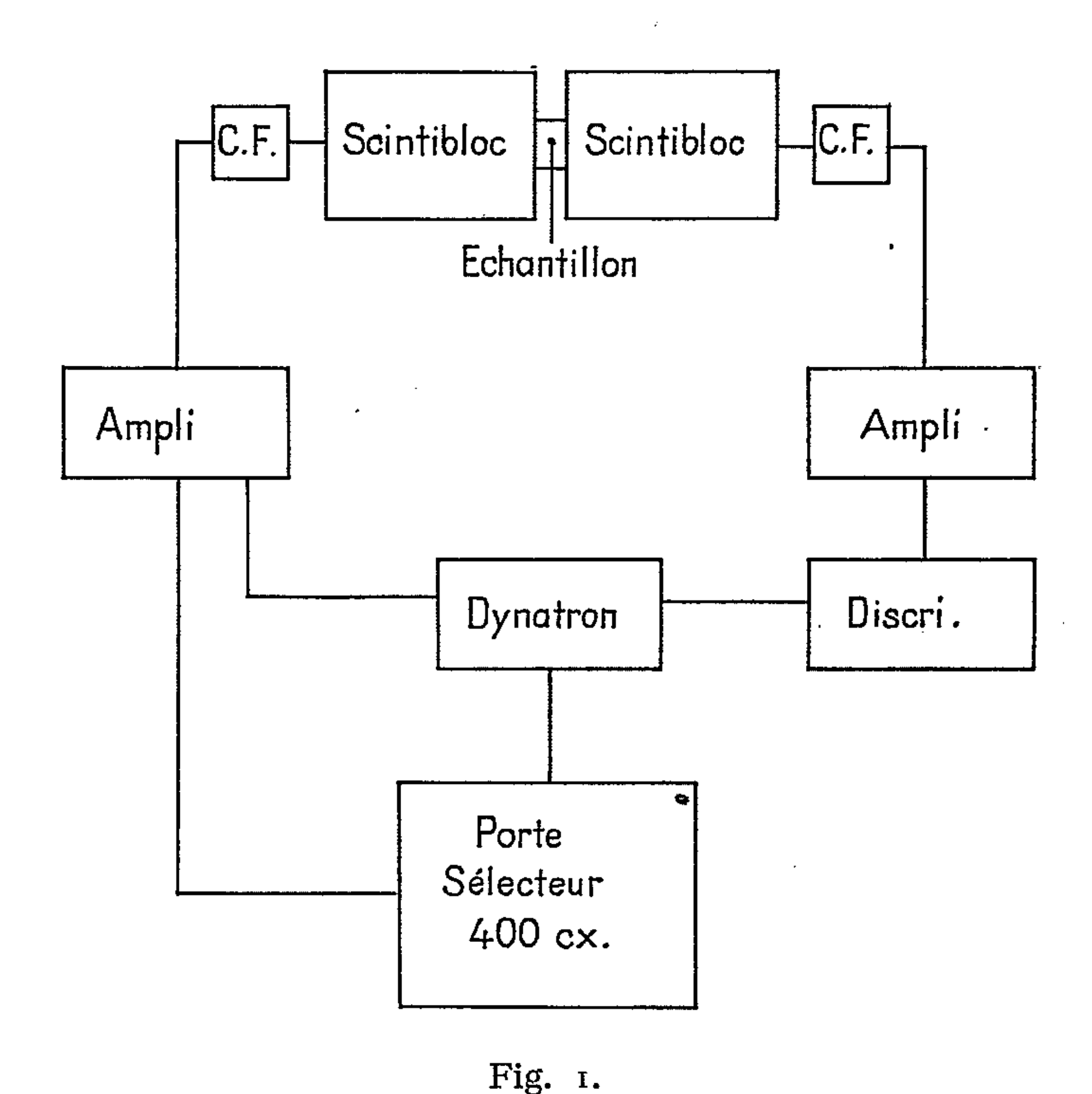


Fig. 1.

1. *Dispositif expérimental.* — Les neutrons que nous utilisons sont obtenus par la réaction T $(d, n)^4$He, en bombardant par des deutérons une cible de tritium adsorbé dans du titane. Les deutérons sont accélérés par un Van de Graaff de 2 MeV qui donne un faisceau défini à ± 1 keV. Leur énergie est déterminée grâce à un ensemble gaussmètre à résonance nucléaire, fréquencemètre.

La section efficace relative $(n, 2n)$ a été mesurée par une méthode d'activation. L'échantillon est placé pendant l'irradiation dans l'axe du

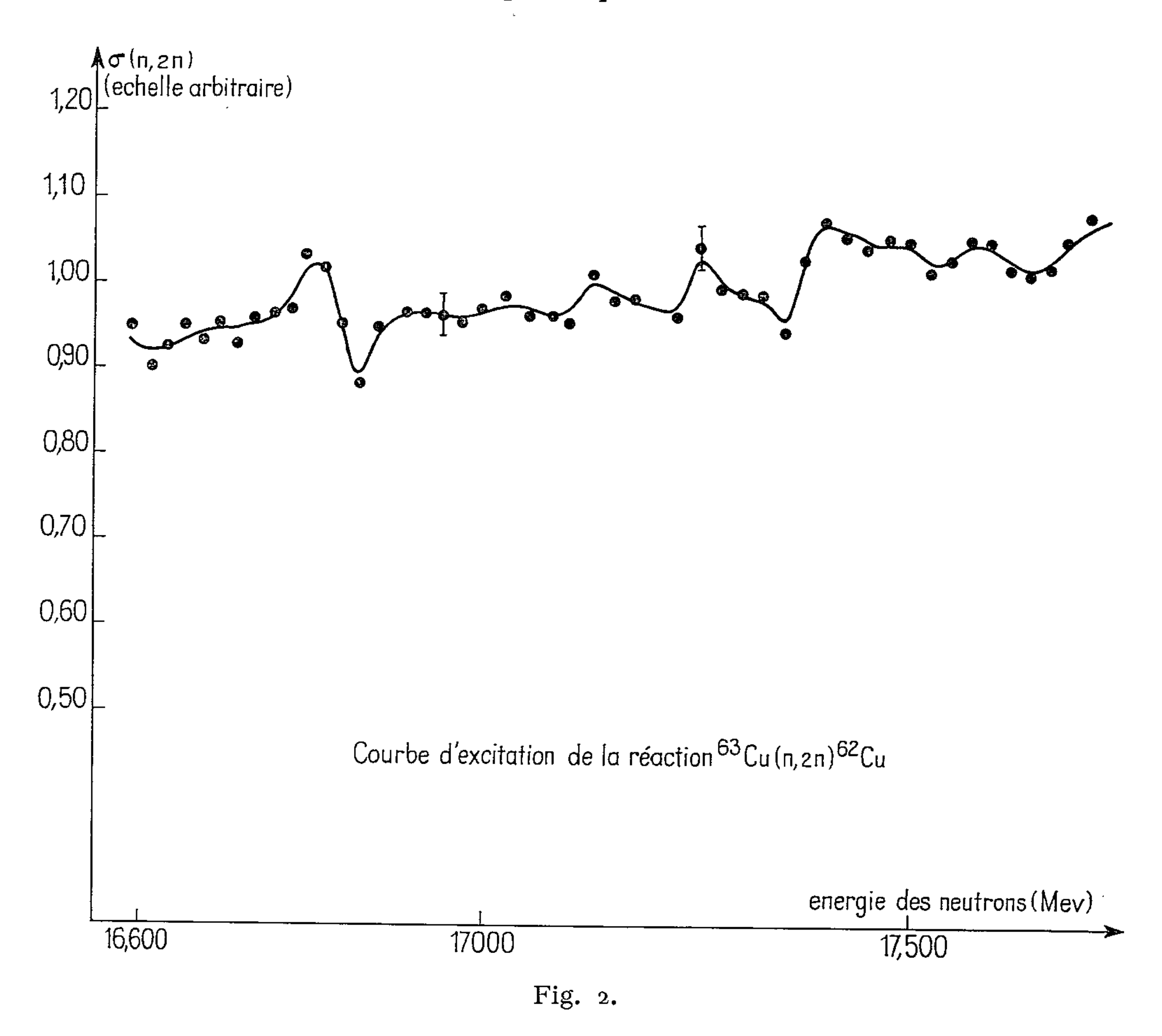


Fig. 2.

faisceau de deutérons; le flux de neutrons est mesuré par un spectromètre à protons de recul (constitué d'un ensemble E, dE/dx) et par un scintillateur liquide couplé à un photomultiplicateur. L'activité $\beta +$ du cuivre 62 formé, est mesurée par la détection en coïncidence des deux γ de 511 keV d'annihilation du β^+, à l'aide d'un montage dont la figure 1 donne le schéma.

Cette détection spécifique élimine en majeure partie l'activité induite par les autres réactions produites par les neutrons sur le cuivre.

2. *Résultats des mesures.* — Deux séries de mesures ont été effectuées. La courbe obtenue a été corrigée de la variation d'efficacité des moniteurs en fonction de l'énergie des neutrons. Les mesures sont relatives, et l'erreur

sur l'ordonnée de chaque point est inférieure à $\pm$ 2,5 %. La courbe montre l'existence d'une structure d'assez faible amplitude, et d'une largeur de l'ordre de 50 keV; cette structure est très comparable à celle obtenue par P. Kulisic et coll. [3] dans le cas du fluor.

Cette structure est insuffisante par elle-même pour permettre de déterminer le mécanisme de la réaction, encore mal connu. Pour tirer des conclusions à ce sujet, il est nécessaire de connaître les courbes d'excitation d'autres réactions induites sur le ^{63}Cu par des neutrons de même énergie, par exemple ^{63}Cu (n, p) ^{62}Ni.

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) L. A. Rayburn, *Phys. Rev.*, 130, n° 2, 1963, p. 731.

(2) A. V. Cohen et P. White, *ucl.N Phys.*, 1, 1956, p. 73.

(3) P. Kulisic, P. Strohal, Z. Kolar et N. Cindro, *Phys. Let.*, 10, 1964, p. 104.

(*Commissariat à l'Énergie Atomique,*
Établissement U., Service de Physique Expérimentale,
B. P. 61, *Montrouge, Seine.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Évidence d'interactions à deux corps dans la réaction* ^{9}Be $(n, 2n)$ *à* 14 MeV. Note (*) de MM. **Robert Bouchez, Claude Perrin, Alain Giorni** et **Robert Darves-Blanc**, transmise par M. Louis Néel.

L'analyse de 1700 événements correspondant à la réaction ^{9}Be$(n, 2n)$ à 14 MeV montre que la réaction procède par diffusion inélastique ^{9}Be(n, n') suivie de la désintégration du niveau excité ^{9}Be* formé, vers l'état 0^+ ou 2^+ du ^{8}Be. Les niveaux excités du ^{9}Be ainsi observés sont : 6,76, 7,94 et 9,1 MeV.

L'expérience préliminaire [1] d'identification de 310 événements $(n, 2n)$, au moyen d'une spectrométrie à double temps de vol, avait permis de mettre en évidence le mécanisme de la réaction ^{9}Be(n, n') ^{9}Be* (n'') ^{8}Be*, procédant en deux étapes par diffusion inélastique suivie de la désintégration vers un état 0^+ ou 2^+ du ^{8}Be.

Le but de la présente Note est de donner le résultat de l'expérience, à partir du lot complet des 1700 événements dont l'analyse est terminée.

Le dispositif et la méthode expérimentale restent les mêmes :

— mesure simultanée de l'énergie E_1 et E_2 (base de vol : 1,50 m, résolution totale : 1,9 ns) de chaque neutron à angles $(\varphi_1 = -\varphi_2 = 30^\circ)$ symétriques;

— identification d'un événement $(n, 2n)$ utilisant des critères électroniques, un tri photographique des impulsions correspondant à la signature du phénomène, et une analyse cinématique par la méthode de Dalitz dans

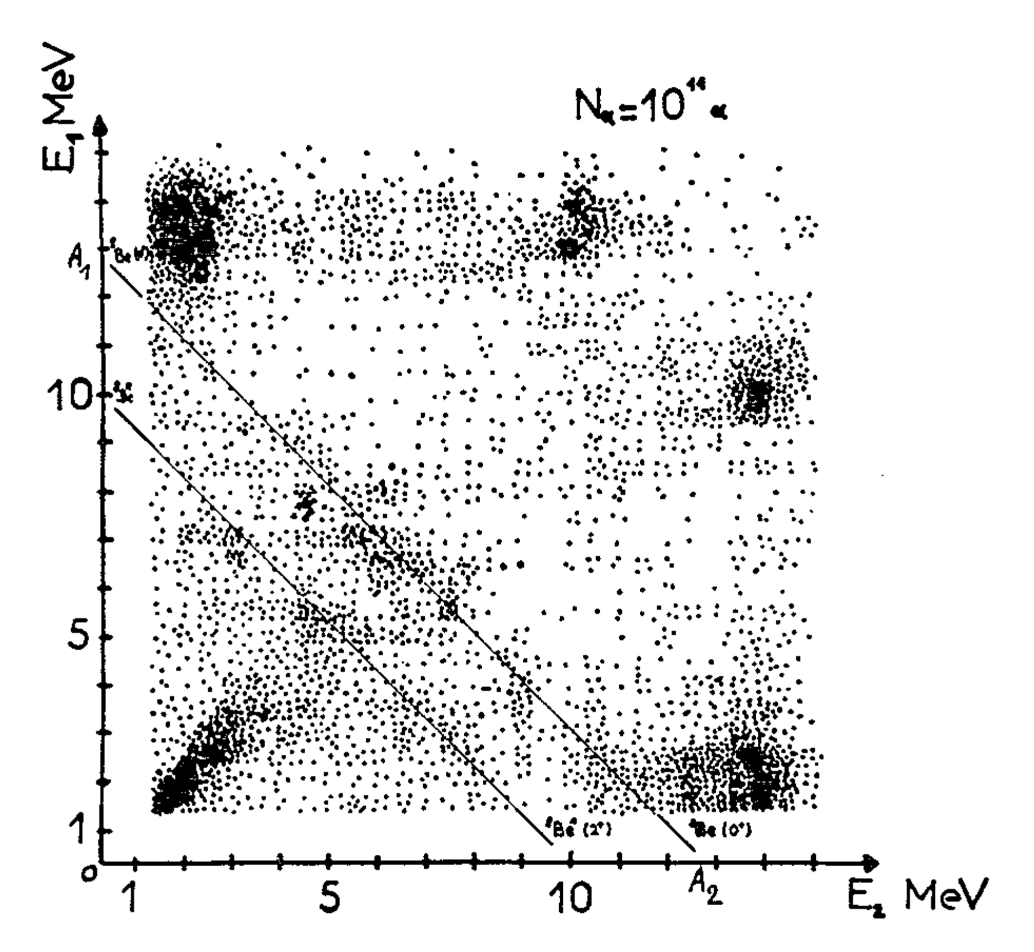
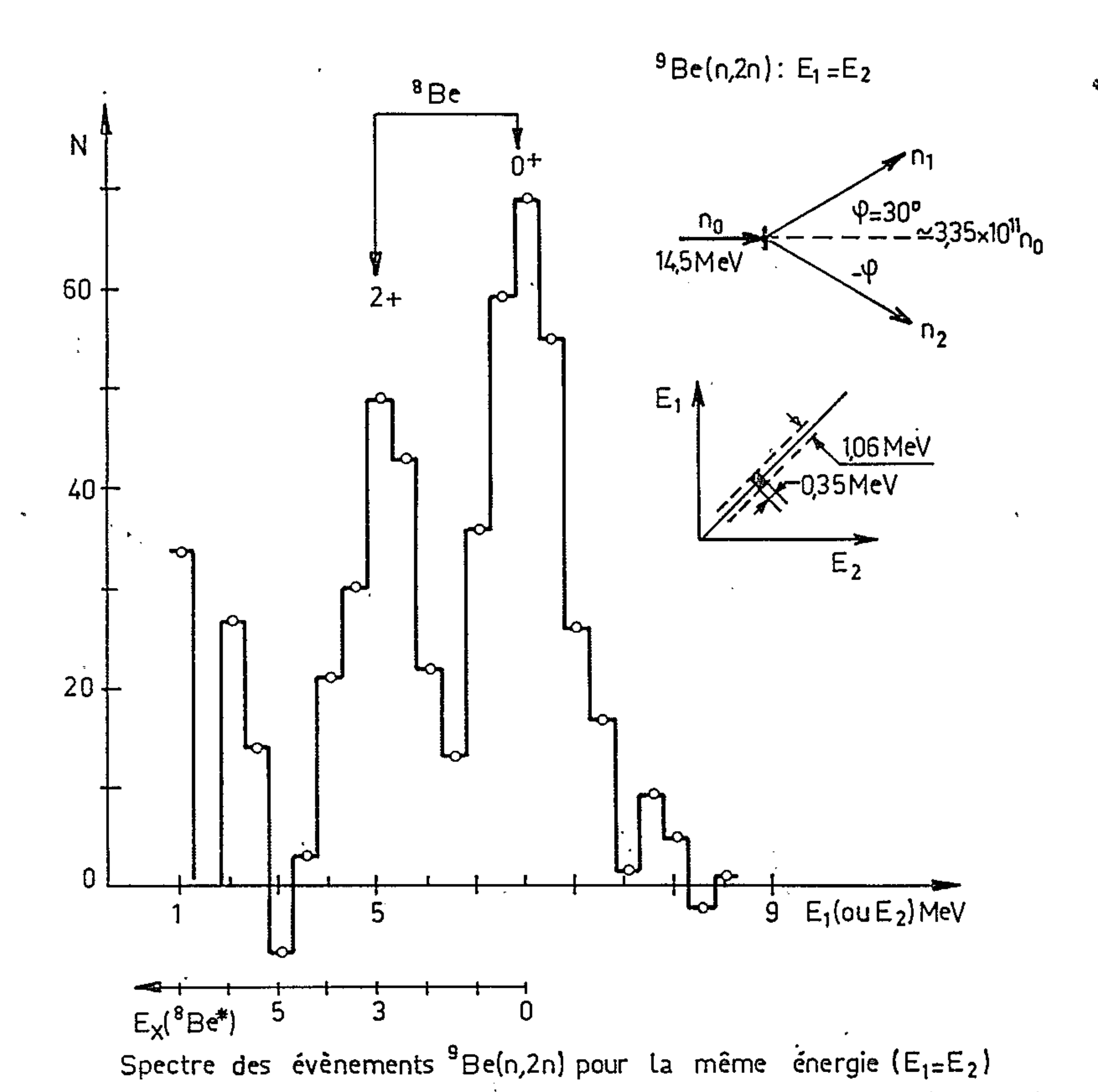


Fig. 1. — Distribution des événements dans le plan E_1, E_2. Les événements $(n, 2n)$ apparaissent dans le triangle OA_1A_2. Les amas extérieurs correspondent aux événements parasites : diffusion d'un compteur vers l'autre.

le plan (E_1, E_2) : 2 400 événements sur 20 000 coïncidences triples ont pu ainsi être mesurés dans la région (*fig.* 1) permise, les événements fortuits (bruit de fond) correspondants étant environ 650.

Les conditions expérimentales ont été améliorées en réduisant par un facteur 2,4 le bruit de fond, par suite de l'implantation dans un local aux parois minces, et en diminuant l'effet du sol en surélevant à 2,50 m le plan de l'expérience. Les diffusions parasites ont été réduites, en utilisant une géométrie « ouverte » avec le minimum de matière près des détecteurs de neutrons; celles qui subsistent proviennent de la relative proximité (1,50 m) de l'autre détecteur-neutron, mais ne perturbent pas l'expérience, étant accumulées (*fig.* 1) dans des régions du plan (E_1, E_2) en dehors de la région physique (n, 2 n).



Spectre des évènements $^9Be(n,2n)$ pour la même énergie ($E_1=E_2$) des deux neutrons, mettant en évidence le passage par $^8Be(0^+)$ et $^8Be(2^+)$

Les résultats de l'analyse sont les suivants :

1. La réaction ^9Be (n, 2n) se produit (> 90 %) avec formation du ^8Be (0^+) : $d^2\sigma(\Phi_1, \Phi_2)/d\omega_1 d\omega_2 = (1,8 \pm 0,4)$ mb/sr², ou du $^8Be^*(2^+)$: $(2 \pm 0,4)$ mb/sr², en proportions sensiblement égales : la figure 2 présente une coupe $E_1 = E_2$ dans le plan (E_1, E_2) correspondant à l'émission de neutrons de même énergie.

2. La réaction ^9Be (n, 2n) procède d'abord par diffusion inélastique ^9Be (n, n') ^9Be, l'état excité $^9Be^*$ se désintégrant ensuite en ^8Be (0^+) (*fig.* 3)

ou en $^8Be(2^+)$ (*fig.* 4), la section efficace de ces phénomènes est donnée tableau I.

TABLEAU I.

$^9Be^*$ (MeV).	$\rightarrow {}^8Be(0^+)$.	$\rightarrow {}^8Be(2^+)$.
6,76	$(0,6 \pm 0,1)$ mb/sr²	(*)
7,94	$0,25 \pm 0,05$	Faible
9,1	0,08	$0,5 \pm 0,1$
$\simeq$ 10	–	(*)

(*) Difficilement mesurable : efficacité faible et bruit de fond important.

3. L'absence ou la très faible excitation du « niveau » 4,74 MeV du ^9Be.

4. L'absence ou la faible probabilité de la désintégration en quatre corps : α_1, α_2, n_1, n_2, indiquée par une faible densité dans le plan (t_1, t_2) des temps de vol en dehors des régions $^8Be(0^+)$ ou (2^+).

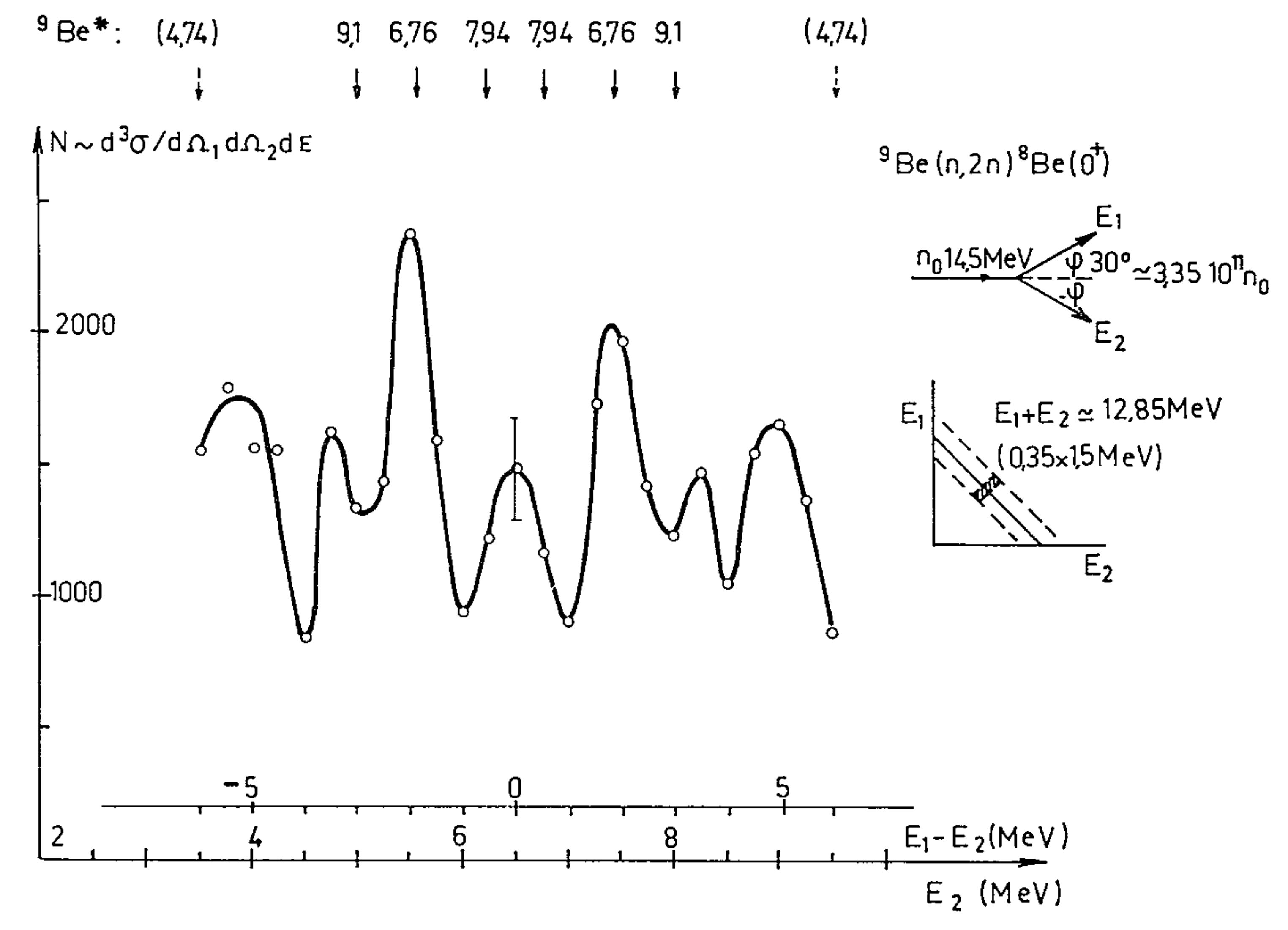


Fig. 3. — Distribution des événements $(n, 2n)$ avec formation intermédiaire du $^8Be(0^+)$, mettant en évidence l'excitation de niveaux du ^9Be.

Ces résultats sont compatibles avec ceux de l'expérience de Myachkova [2] mesurant les étoiles à deux branches $(\alpha, t, \ldots)$ par émulsion nucléaire chargée en béryllium et bombardée avec des neutrons de 14 MeV : la section efficace totale (390 mb) de production du $^8Be(0^+)$ et (2^+), obtenue par ces auteurs, est compatible avec notre résultat à 30° (3,8 mb/sr², facteur 160 d'angle solide), les événements $(n, 2n)$ étant émis principalement vers l'avant, une seconde expérience symétrique à 80° a montré très peu d'événements $(n, 2n)$.

Ces résultats indiquent qu'à 14 MeV le mécanisme de la réaction $^9Be(n, 2n)$ s'effectue en deux étapes ($^9Be^*$ et $^8Be^*$), d'une manière analogue à celle

observée à faible énergie (3,7 MeV) par le groupe ([3]) de l'Université Johns Hopkins, observant le passage par l'état 2,43 MeV du ^{9}Be.

La formation (*fig.* 2) des états excités du ^{9}Be se désintégrant vers le ^{8}Be (o$^+$) n'est par contre pas compatible avec la production directe de

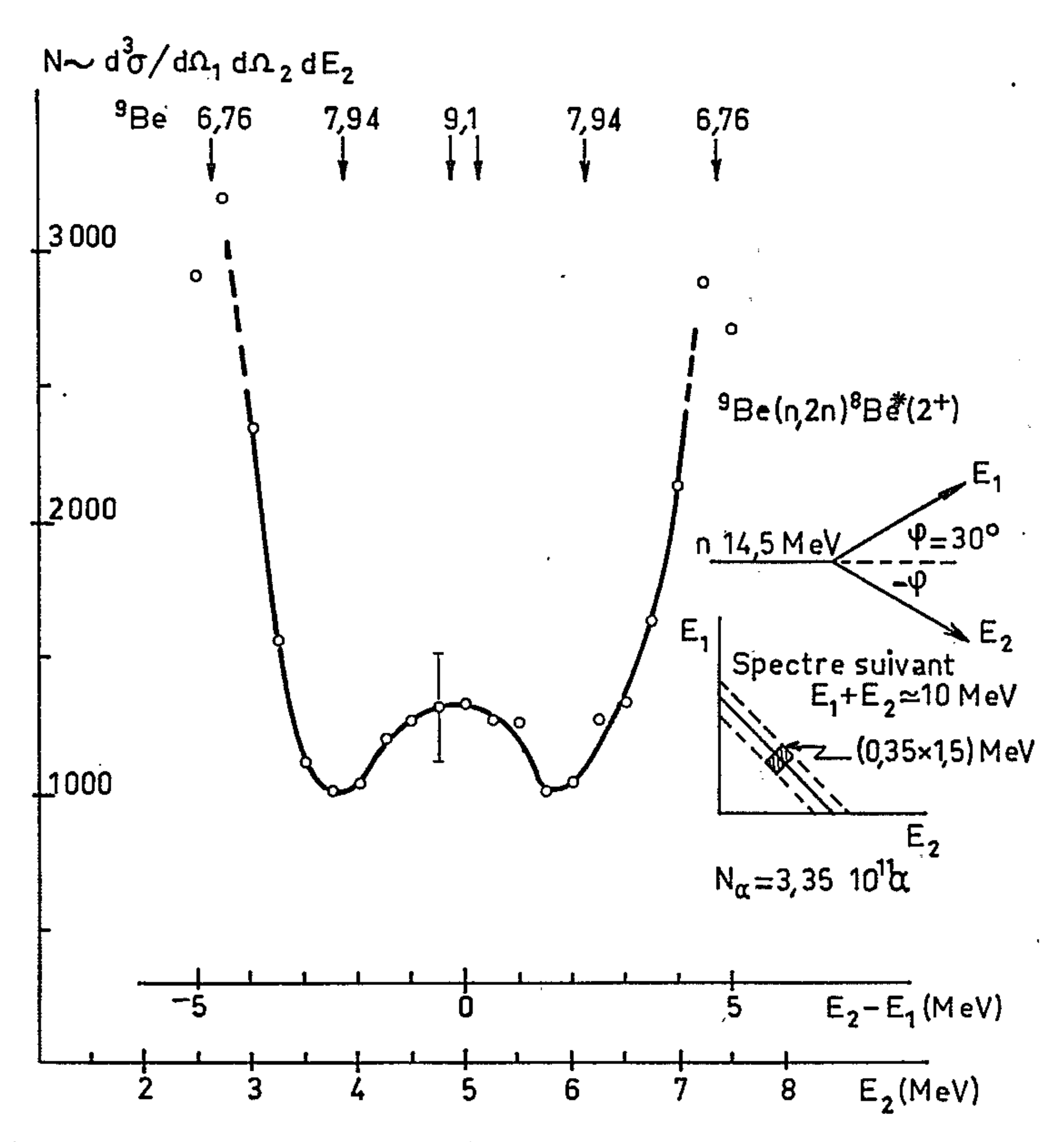


Fig. 4. — Distribution des événements (n, $2n$) avec formation intermédiaire du ^{8}Be(2$^+$), mettant en évidence l'excitation de niveaux du ^{9}Be.

trois corps ^{8}Be n_1 n_2 calculée à partir de la densité de l'espace des phases, ou calculée ([4]) en supposant un mécanisme d'éjection directe du neutron $P_{3/2}$ faiblement lié (1,66 MeV) du ^{9}Be par le neutron incident relativement énergique (14,5 MeV).

Notons enfin que la « règle de sélection » liée aux transitions privilégiées du tableau I fera l'objet d'une Note ultérieure sur la structure des niveaux ^{9}Be.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) Communication à la Conférence *On low and medium energy Nuclear Physics*, Brighton (Sussex), 9-11 septembre 1964; R. Bouchez, J.-C. Gondrand, P. Perrin, C. Perrin, A. Giorni, P. Quivy et M. Dubus, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3501; J.-C. Gondrand *Thèse Docteur-Ingénieur*, Grenoble, 1964, n° 449.

([2]) S. A. Myachkova et V. P. Perelygin, *J. Exp. Th. Phys.* (U. S. S. R.), 40, 1961, p. 1244; *Soviet Physics J. E. T. P.*, 13, 1961, p. 876.

([3]) J. M. Fowler, S. S. Hanna et G. E. Owen, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 249 A.

([4]) R. Balian et V. P. Gillet, *Nuclear Physics*, 17, 1960, p. 448.

(*Laboratoire de Physique nucléaire,*
Université et Centre d'Études nucléaires, Grenoble, Isère.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Polarisation dynamique nucléaire par passages adiabatiques sur une raie interdite.* Note (*) de M. **Anatole Abragam**, transmise par M. Francis Perrin.

On montre qu'une méthode proposée récemment (1) et basée sur ce principe est incorrecte.

Dans le numéro de mai 1965 de *Physique du Corps solide* (U. R. S. S.), G. M. Schkliarewski (1) propose une méthode de polarisation dynamique des protons dans des cristaux paramagnétiques, permettant d'obtenir des polarisations protoniques voisines de 100 % même si la polarisation des ions paramagnétiques est très inférieure à 100 %. Le procédé qu'il propose consiste à faire une suite de passages rapides adiabatiques sur l'une ou l'autre des raies interdites de fréquences $\omega_e \pm \omega_n$ où ω_e et ω_n sont respectivement les fréquences de Larmor électronique et nucléaire.

Le but de la présente Note est de montrer que le principe de cette méthode est incorrect et qu'elle ne permet en aucun cas d'obtenir des polarisations nucléaires supérieures à la polarisation électronique, et de mettre en garde des expérimentateurs trop crédules contre des espérances exagérées.

Soient, en effet, $n_\pm$ et $N_\pm$ les populations respectives des niveaux électroniques et nucléaires juste avant un passage adiabatique.

A chaque passage adiabatique (supposé complet) sur une raie interdite $(\omega_e - \omega_n)$, un certain nombre a_+ de paires électron-proton passent de l'état $(+ -)$ à l'état $(- +)$ alors qu'un nombre a_- de paires font le passage inverse.

Il est clair que a_+ est proportionnel à $n_+ N_-$ et a_- à $n_- N_+$. Si l'on arrive à une situation où électrons et protons ont des polarisations égales, c'est-à-dire telle que $n_+/n_- = N_+/N_-$, il est clair que $a_+ = a_-$ et que les passages adiabatiques ultérieurs ne peuvent plus produire aucun accroissement de polarisation.

L'erreur de départ de Schkliarewski se trouve dans son équation (3) où il suppose que le nombre de spins électroniques qui sont retournés par un passage adiabatique à travers une raie interdite est indépendant des populations des niveaux protoniques, ce qui est manifestement faux.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) G. M. Schkliarewski, *Fizika Tverdogo Tela* (*Physique du Corps solide*, U. R. S. S.), 7, n° 5, 1965, p. 1331.

(*Centre d'Études Nucléaires de Saclay,*
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par microscopie électronique de la structure à basse température des mélanges solides de méthacrylate de méthyle et d'huile de paraffine.* Note (*) de MM. **Charles Spritzer**, **Claude Sella** et **Adolphe Chapiro**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

L'étude au microscope électronique par une technique de microfractographie sous vide à basse température de la structure des mélanges de méthacrylate de méthyle et d'huile de paraffine, met en évidence l'existence dans ces mélanges solides de phénomènes de séparation de phases. La distribution des microphases est étudiée en fonction de la composition des mélanges.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions montré, en suivant au microscope polarisant la cristallisation et la fusion de mélanges de méthacrylate de méthyle et d'huile de paraffine, que le monomère subit au cours du refroidissement une surfusion d'autant plus importante que sa concentration dans le mélange est plus faible.

Pour expliquer ce phénomène, nous avions supposé qu'il se produisait au cours du refroidissement un phénomène de séparation de phases et que le monomère était dispersé en fines gouttelettes dans l'huile de paraffine vitreuse, le retard à la cristallisation étant d'autant plus important que les dimensions de ces microgouttes étaient plus petites.

Pour vérifier cette hypothèse de séparation en microphases, nous avons fait appel à la microscopie électronique et en particulier à la méthode de microfractographie sous vide à basse température décrite dans une Note précédente ([2]). Différents essais préliminaires, effectués par la technique de répliques directes sur des gouttes de mélanges de méthacrylate et d'huile de paraffine refroidis sous vide au moyen d'un dispositif semblable à celui décrit par Hibi et Yada ([3]), nous avaient montré que la surface de telles gouttes n'était pas représentative de la structure interne du mélange, la tension de vapeur du monomère étant suffisante, même à la température de l'azote liquide, pour donner lieu à une sublimation importante du méthacrylate. Pour éviter ces effets de sublimation et pour réduire la contamination de la surface étudiée, il importait de faire appel aux techniques de fractographie qui avaient permis dans l'étude de certains verres minéraux de mettre en évidence avec succès l'existence de microphases particulièrement fines ([4]).

Le mélange liquide est introduit dans un cylindre fermé où il est refroidi dans l'azote liquide. Ce porte-échantillon est alors placé sous vide sur la platine refroidissante de l'évaporateur. La fracture est réalisée par cisaillement et la réplique de la surface de fracture est effectuée immédiatement.

Il s'agit ici d'une réplique directe de carbone ombrée par évaporation simultanée de platine iridium. Le porte-échantillon maintenu à basse température est alors retiré de l'évaporateur et retourné sur une lame

de verre. Après réchauffement, la réplique de la surface de fracture se dépose sur la lame de verre par suite de la fusion du mélange. Cette réplique adhère suffisamment au verre pour pouvoir être lavée dans du benzène, ce qui élimine les traces de méthacrylate et d'huile de paraffine. Elle est ensuite décollée dans l'eau et recueillie sur grille de cuivre pour examen au microscope électronique.

Les observations effectuées par cette méthode sur différents mélanges de méthacrylate de méthyle et d'huile de paraffine montrent d'une façon particulièrement nette les phénomènes de séparation de phases qui se

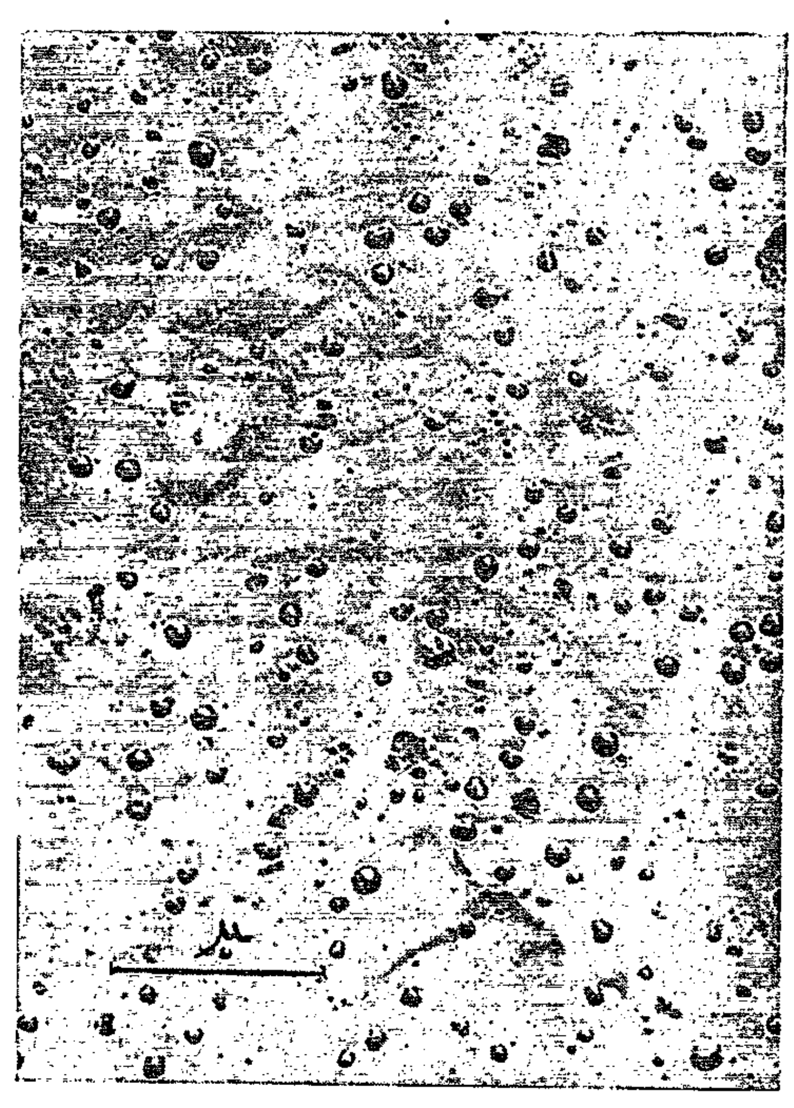


Fig. 1.

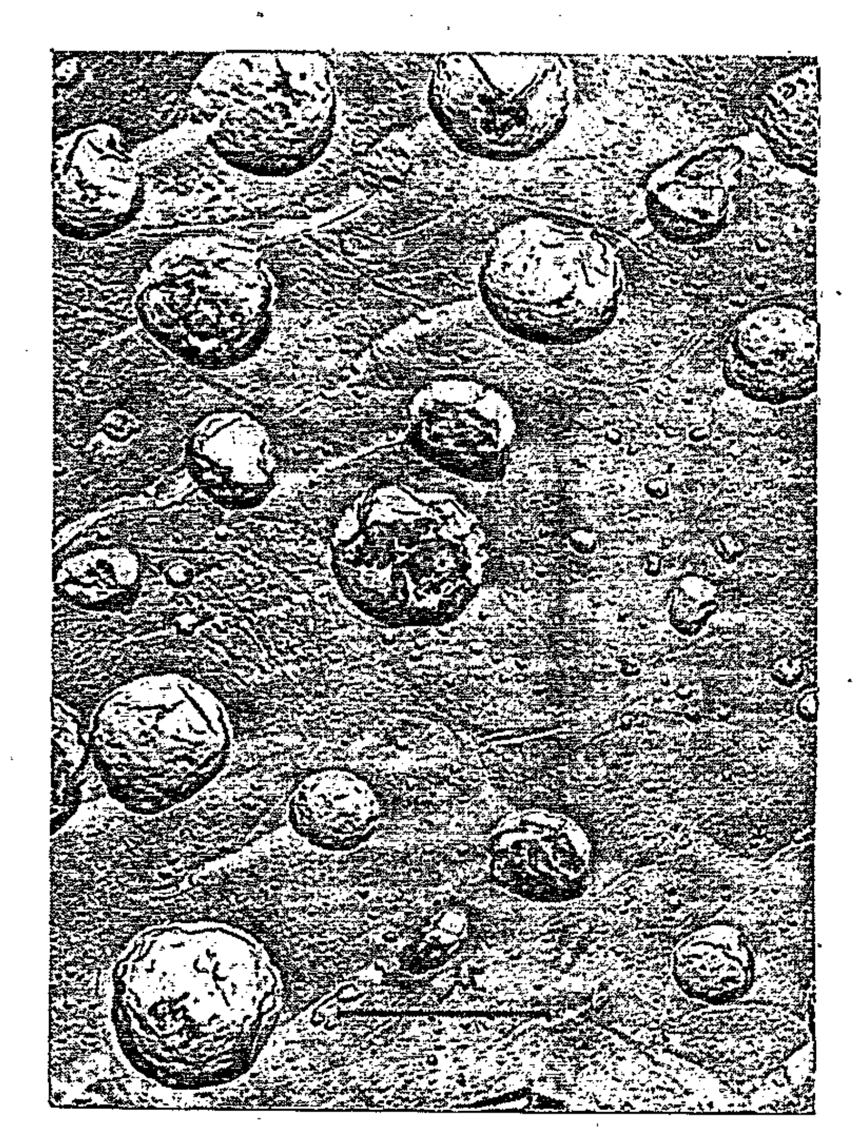


Fig. 2.

produisent au cours du refroidissement et qui peuvent se résumer comme suit :

Pour des concentrations en monomère inférieures à 5 %, la structure semble homogène, à l'échelle de la résolution de la méthode d'observation c'est-à-dire de l'ordre de 20 Å. Il semble donc que, pour ces faibles concentrations, le monomère reste en solution solide, ou, s'il se sépare en microphases, que ces domaines ont des dimensions inférieures à 20 Å.

Entre 5 à 10 % de monomère dans l'huile de paraffine apparaissent très nettement des microgouttes dont le diamètre varie entre quelques dizaines et quelques centaines d'angströms (*fig.* 1).

Quand on augmente la concentration du monomère, les dimensions des microphases augmentent. Ainsi dans le cas d'un mélange à 25 % de métha-

crylate (*fig.* 2), les domaines les plus gros atteignent 0,5 à 1 μ; ces domaines se superposent à une population de microparticules ayant des diamètres de 100 à 1000 Å.

Pour des concentrations plus élevées (50 à 80 % de monomère), un phénomène de coalescence intervient en donnant des structures semblables à celles de la figure 3. Les domaines de méthacrylate conservent des dimensions de l'ordre du micron et sont toujours distribués dans une matrice vitreuse dont l'importance diminue progressivement. A partir de 80 % en monomère, on observe une inversion des phases, c'est-à-dire que c'est l'huile

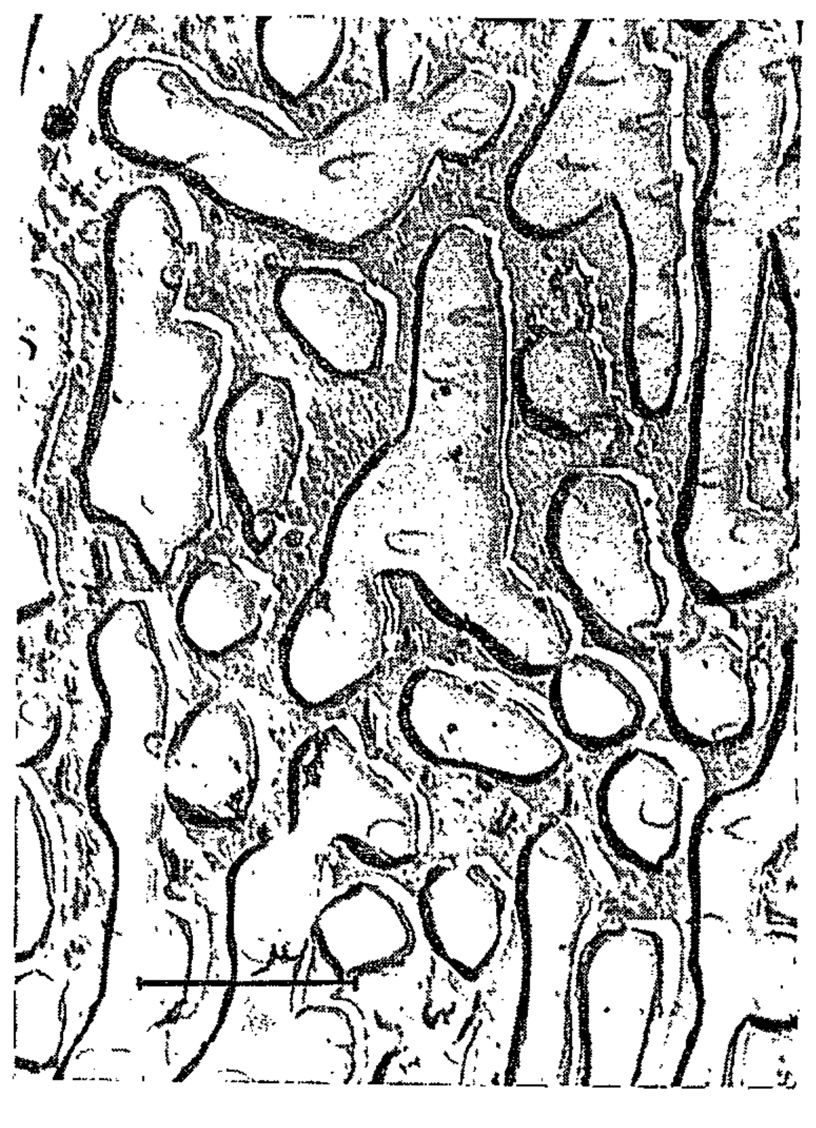


Fig. 3.

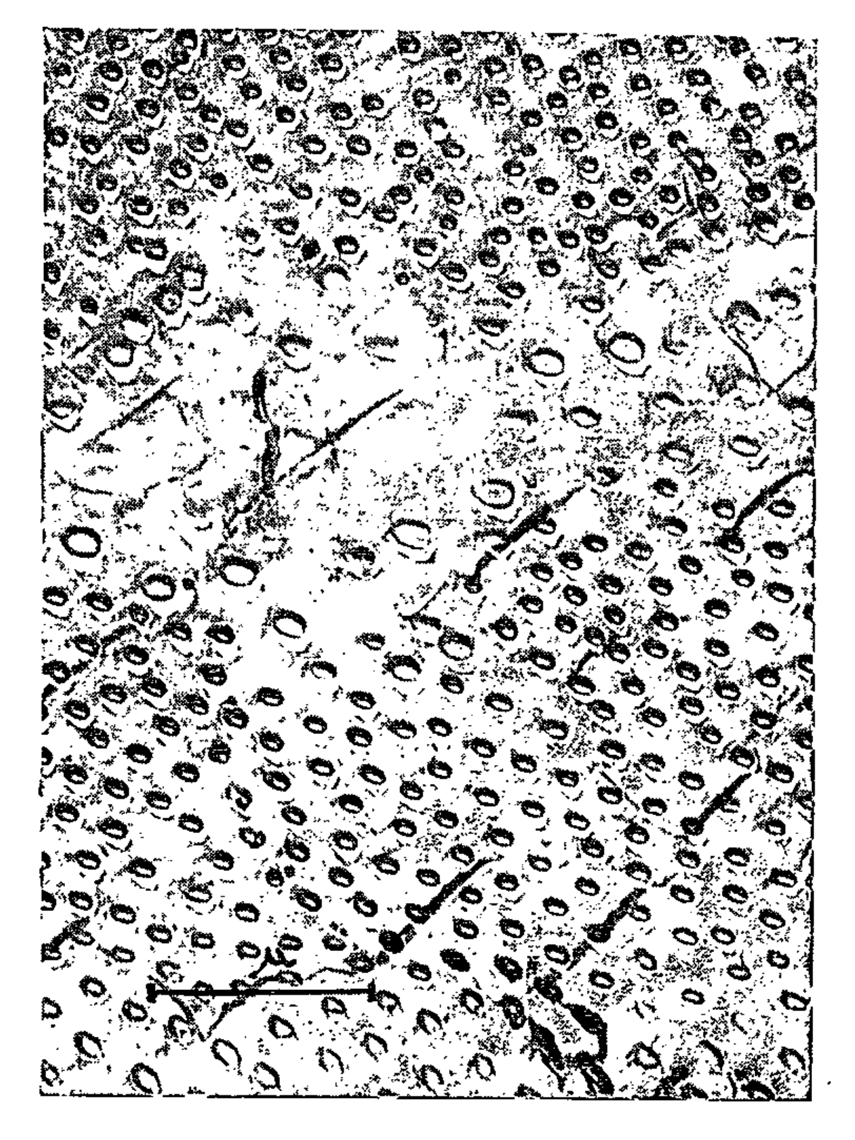


Fig. 4.

de paraffine qui se trouve dispersée en fines gouttelettes dans une matrice cristalline formée par le méthacrylate. La figure 4 illustre cette inversion dans le cas d'un mélange à 80 % de méthacrylate.

Les résultats de ce travail confirment nos hypothèses antérieures ([1]) sur la séparation de phases intervenant au cours du refroidissement des mélanges d'huile de paraffine avec les monomères vinyliques. La connaissance de la distribution des dimensions des microgouttes de monomère dispersées dans une phase vitreuse permet d'expliquer certaines des particularités cinétiques observées lors de la polymérisation radiochimique de ces mélanges.

Le présent travail a montré en outre qu'à côté des gouttelettes dont la taille croît régulièrement avec la teneur du monomère dans le mélange,

il existe des gouttelettes très petites de dimension pratiquement constante qui doivent rester en surfusion lorsque les gouttelettes plus grosses cristallisent et contribuer ainsi à une polymérisation dans ces mélanges. Enfin, une quantité appréciable de monomère (de l'ordre de 5 %) semble rester en solution dans l'huile de paraffine solide et d'après nos données antérieures ce monomère contribue également à la polymérisation.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) C. Spritzer, C. Sella et A. Chapiro, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2789.

(2) C. Sella et C. Spritzer, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 905.

(3) T. Hibi et K. Yada, *J. Electromicroscopy Japan*, 7, 1959, p. 21.

(4) C. Sella, M. Navez, T. L. Tran et J.-J. Trillat, *Silicates industriels*, 29, n° 1, 1964, p. 15.

(Laboratoire de Rayons X
et Laboratoire de Chimie des Radiations C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les conformations du diformyl-2.5 thiophène et du bis (phényliminométhyl)-2.5 thiophène.* Note (*) de MM. **Henri Lumbroso** et **Paul Pastour**, transmise par M. Paul Pascal.

Les moments électriques, en solution benzénique à 25°C, du benzaldéhyde, de l'acétophénone, du formyl-2 thiophène, du diacétyl-2.5 thiophène, du bis (phényliminométhyl)-2.5 thiophène et de ses dérivés substitués sur les deux phényles par les substituants *m*-Me, *p*-Me, *m*-NO_2 et *p*-NO_2 ont les valeurs (pour $P_E + P_A = R_D$) : 2,99; 2,92; 3,48; 4,18; 3,96; 2,93; 2,84; 5,59 (celui-ci en solution dioxannique) et 5,28 debye. Leur connaissance a permis de préciser la conformation des dérivés du thiophène cités.

Les molécules de benzaldéhyde et d'acétophénone sont planes et rendues rigides par la conjugaison qui existe entre le phényle et le groupe carbonyle [(1), (2)]. L'énergie de conjugaison du benzaldéhyde est de 5 kcal/mole (3). Pour la même raison, les molécules de formyl-2 et d'acétyl-2 thiophènes doivent posséder une conformation plane et rigide; l'énergie de conjugaison dans ces molécules serait supérieure à celle des dérivés benzéniques correspondants (4). Pour ces dérivés du thiophène, on peut envisager deux conformations planes *s-cis* et *s-trans* (*fig.* 1) qui ont pour moments calculés à partir de ceux du benzaldéhyde et de l'acétophénone (inclinés respectivement à 34 et 49° sur l'axe $C_{ar}-C$) et de celui du thiophène, 0,54 D (5), les valeurs respectives, exprimées en debye (1 D = 10^{-18} u. é. s. C. G. S.) :

	μ(*s-cis*).	μ(*s-trans*).	μ(exp).
Benzaldéhyde	2,99	2,99	2,99
Formyl-2 thiophène	3,39	2,82	3,48
Acétophénone	2,92	2,92	2,92
Acétyl-2 thiophène	3,40	2,62	3,36 (6)

On voit, d'après ces résultats, que, conformément à ce que d'autres auteurs avaient postulé précédemment [(6), (7)], le formyl-2 et l'acétyl-2 thiophène ont une conformation plane *s-cis*, stabilisée par un potentiel d'attraction électrostatique entre l'oxygène et le soufre dont la valeur doit atteindre plusieurs fois l'énergie thermique RT (qui est de 0,6 kcal/mole, à 25°C) pour écarter complètement la conformation *s-trans*. Une conformation *s-cis* a aussi été avancée pour le benzoyl-2 thiophène (8).

R S R O O (cc) R S O O R (ct) O S R R O (tc) O S O R R (tt)

Fig. 1. — Conformations planes possibles pour le diformyl-2.5 et le diacétyl-2.5 thiophène.

Plutôt que d'attribuer à ces composés des conformations uniques non planes, de type gauche GG′, dans lesquelles les angles entre les plans des triangles RCO et le plan du thiényle seraient de + 35° et de − 35° (si R = H), de + 51° et de − 51° (si R = Me), nous avons préféré supposer la présence, à côté des formes *cc*, de formes mixtes (*ct* et *tc*) : il est en effet peu probable que deux attractions (d'ampleur *réduite*) entre les oxygènes et le soufre dans la conformation GG′ compensent la perte d'énergie de conjugaison résultant de la rotation des groupes carbonyles qui atteindrait 3 et 6 kcal/mole dans les diformyl-2.5 et diacétyl-2.5 thiophènes [11]. Dans les formes *ct* (et *tc*) s'il disparaît une attraction oxygène-soufre il en subsiste une non réduite et l'énergie de conjugaison ne s'y trouve pas diminuée.

(I) (II)

Fig. 2. — Formules des bis (phényliminométhyl)-2.5 thiophènes syn-syn et anti-anti.

L'isophtalaldéhyde, le diformyl-2.5 et le diacétyl-2.5 thiophène [9] peuvent exister sous quatre conformations planes *cis-cis* (notée *cc*, pour simplifier l'écriture), *cis-trans* (*ct*), *trans-cis* (*tc*) et *trans-trans* (*tt*) qui ont pour moments (en debye) :

	$\mu(cc)$.	$\mu(ct) = \mu(tc)$.	$\mu(tt)$.	μ(exp).
Isophtalaldéhyde	5,37	2,99	0,42	2,89 (10)
Diformyl-2.5 thiophène	4,77	1,74	1,74	4,18
Diacétyl-2.5 thiophène	5,60	1,62	3,133	96

Le moment de l'isophtalaldéhyde n'est pas égal à celui (3,35 D) calculé pour un mélange en égale proportion des quatre formes; il est en meilleur accord avec le moment (2,98 D) calculé, à partir de l'équation :

$$\overline{\mu}^2 = \frac{2 \times (2,99)^2 + (5,37)^2 \exp\left(\frac{-0,73}{0,6}\right) + (0,42)^2 \exp\left(\frac{-0,26}{0,6}\right)}{2 + \exp\left(\frac{-0,73}{0,6}\right) + \exp\left(\frac{-0,26}{0,6}\right)},$$

0,75; 0,02; 0,02 et 0,28 kcal/mole étant les valeurs des potentiels de répulsion (U) entre les dipôles des liaisons C=O (2,4 D, supposé situé au *centre* de l'oxygène) des formes *cc*, *ct*, *tc* et *tt*. Ces potentiels, dans les formes planes du diformyl-2.5 et du diacétyl-2.5 thiophène, ont les valeurs : U(*cc*) = 0,45; U(*ct*) = U(*tc*) = 0,07 et U(*tt*) = 0,40 kcal/mole. La forme *tt* non stabilisée par une attraction oxygène-soufre serait peu abondante; les formes mixtes (*ct* et *tc*) pourraient être présentes car il y

subsiste une attraction oxygène-soufre et le potentiel U qui y règne est négligeable. A partir des valeurs des moments on calcule un pourcentage de formes mixtes de 26 % pour le diformyl-2.5 thiophène; un pourcentage, sensiblement plus grand, égal à 55 % pour le diacétyl-2.5 thiophène; cet écart pourrait s'expliquer par une attraction entre le méthyle et l'oxygène stabilisant les formes mixtes dans le cas du dérivé diacétylé.

Les benzylidène-anilines étant plus stables sous leur configuration *trans* (ou syn) que sous leur configuration *cis* (ou anti) ([12]) et la benzylidène-aniline de moment 1,57 D [([13]), ([14]), ([15])] étant l'isomère syn, nous avons admis que le bis (phényliminométhyl)-2.5 thiophène et ses dérivés substitués sur les phényles par *m*-Me (*a*), *p*-Me (*b*), *m*-NO_2 (*c*) et *p*-NO_2 (*d*) ([9]) étudiés ont la formule syn-syn (I) (*fig.* 2). Pour ceux-ci on peut envisager quatre conformations planes : *cc*, *ct*, *tc* et *tt*, dans lesquelles existeraient des potentiels de répulsion entre les liaisons C=N [de moment 1,5 D ([16])] de 0,27; 0,04; 0,04 et 0,24 kcal/mole, ayant pour moments calculés à partir de ceux du thiophène, de la syn-benzylidène-aniline (qui fait avec la liaison C=N un angle de 8°), du toluène, 0,35 D ([17]), du nitrobenzène, 4,0 D ([17]), et de la benzylidène-(*p*-nitraniline), 5,04 D ([14]) :

	μ(*cc*).	μ(*ct*) = μ(*tc*).	μ(*tt*).	μ(exp.).
Bis (phényliminométhyl)-2.5 thiophène......	3,62	0,95	2,09	2,93 ± 0,03
Dérivé méthylé en *méta* (*a*)................	3,58	0,99	2,20	2,84 »
» » *para* (*b*)................	3,49	0,90	2,22	2,84 »
Dérivé nitré en *méta* (*c*)................	6,58	5,17	5,08	5,49 ± 0,06
» » *para* (*d*)................	5,25	2,46	0,46	5,28 »

N. B. — Pour les dérivés substitués en *méta*, on a supposé que chacun des conformères existe sous quatre formes *c'c'*, *c't'*, *t'c'* et *t't'* en égale proportion, différant par la situation respective des substituants *m* — X et N = C.

Si, comme précédemment, on écarte la forme *tt* non stabilisée par une attraction azote-soufre, il faut, pour retrouver les valeurs des moments du bis (phényliminométhyl)-2.5 thiophène et de ses dérivés méthylés en *méta* et en *para* admettre un pourcentage de formes *cis-trans* (et *trans-cis*) de 37, 40 et 36 %, respectivement. Pour le dérivé métanitré (*c*), le calcul indique un pourcentage de 80 %. Ce résultat, peu plausible, peut être dû à ce que, dans ce cas, notre hypothèse d'un mélange équimoléculaire de formes *c'c'*, *c't'*, *t'c'* et *t't'* pour chacun des conformères *cc* et *ct* (ou *tc*), est inexacte, l'attraction électrostatique entre μ(N=C) et μ(C—NO_2) pouvant favoriser les formes *c'c'* et *c't'* (ou *t'c'*) ([18]). Si l'on admet que $\%(c'c')/\%(t't') = (1,5)^2$, $\%(c't')/\%(t't') = 1,5$ on trouve $\mu(cc) = 5,59$ D; $\mu(ct) = \mu(tc) = 5,05$ D, d'où l'on déduit un pourcentage de formes mixtes de 33 %.

Si l'on en croît les résultats du calcul [qui dépendent assez *peu* de la valeur attribuée au moment d'interaction entre le thiényle et le groupe

p-NO_2, pris égal à celui (0,26 D) de la benzylidène-(p-nitraniline)] le dérivé nitré en *para* (d) existe quasi exclusivement sous la forme *cc*.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) R. Bramley et R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 56.
(2) *Voir* E. A. Braude et F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3754.
(3) H. G. Silver et J. L. Wood, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 1964, p. 5; F. A. L. Anet et M. Ahmad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 119.
(4) J. de Heer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4802.
(5) H. Lumbroso et C. Carpanelli, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3198.
(6) L. Felloni et F. Pulidori, *Ann. chim.* (Italie), 85, 1961, p. 1027.
(7) R. Keswani et H. Freiser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1789.
(8) Cl. Andrieu, D. M. Bertin et H. Lumbroso, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 131.
(9) Composés originaux synthétisés par M. Vaysse et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 469.
(10) O. Hassel, *Z. physikal. Chem.*, B, 6, 1930, p. 441.
(11) Il est couramment admis que l'énergie de conjugaison varie comme le carré du cosinus de l'angle entre les plans des deux radicaux (thiényle-2 et COR, dans le cas présent) en « interaction ».
(12) *Voir* E. Fischer et Y. Frei, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 808; G. Wettermark, J. Weinstein, J. Sousa et L. Dogliotti, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 1584.
(13) V. de Gaouck et R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 741.
(14) E. Hertel et M. Schinzel, *Z. phys. Chem.*, 48, B, 1941, p. 289.
(15) V. I. Minkin, O. A. Osipov et V. A. Kogan, *Dokl. Akad. Nauk*, S.S.S.R., 145, 1962, p. 336.
(16) K. B. Everard et L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2318.
(17) A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co, San Francisco et Londres, 1963.
(18) La *répulsion* entre les moments des liaisons C=O et C—NO_2 favorise les formes *trans* des molécules de métanitrobenzaldéhyde et de métanitroacétophénone [*voir* Mme J. Barassin, *Ann. Chim.*, (13), 8, 1963, p. 367].

(*Laboratoire de Chimie Générale, Sorbonne,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e et
Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen,
Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Solubilité des chlorure, bromure et iodure mercuriques dans le méthanol et l'éthanol.* Note (*) de Mme **Françoise Madaule-Aubry**, transmise par M. Paul Pascal.

Cette étude précise les domaines d'équilibre des sels anhydres et de composés d'addition en présence de la solution.

La solubilité des chlorure, bromure et iodure mercuriques dans les alcools éthylique et méthylique a été étudiée assez anciennement [(1), (2), (3)], les mesures portant en général sur des alcools non desséchés. Or une faible teneur en eau du solvant abaisse cette solubilité, car les sels considérés sont moins solubles dans l'eau que dans les alcools.

Les sels utilisés sont les produits du commerce : chlorure mercurique R. P. Prolabo, bromure mercurique pour analyses Merck, iodure mercurique pur Prolabo.

Les alcools ont été distillés sur leur alcoolate de magnésium, formé au sein même du ballon de distillation. Leur teneur en eau est alors inférieure à 0,02 %.

Pour éviter toute hydratation au cours de l'étude, les mesures ont été effectuées dans une boîte à gants maintenue en atmosphère anhydre.

La méthode utilisée est la méthode d'équilibre réalisée en agitant à température constante, pendant un temps suffisamment long (quelques heures) un mélange de l'alcool considéré et d'un excès de solide; après décantation la solution surnageante est prélevée pour analyse.

La teneur en sel mercurique des solutions a été déterminée en chassant le solvant par ébullition douce, puis dans un dessiccateur maintenu sous vide. Nous avons vérifié que le dosage gravimétrique du mercure par le sulfure d'hydrogène conduit aux mêmes résultats.

Les phases solides ont été identifiées par diffraction des rayons X : leur diagramme de poudres a été enregistré sur diffractomètre « goniomètre C » C.G.R., solidaire du cristallobloc C.G.R. 31. Le détecteur est un compteur proportionnel et l'appareil travaille en transmission.

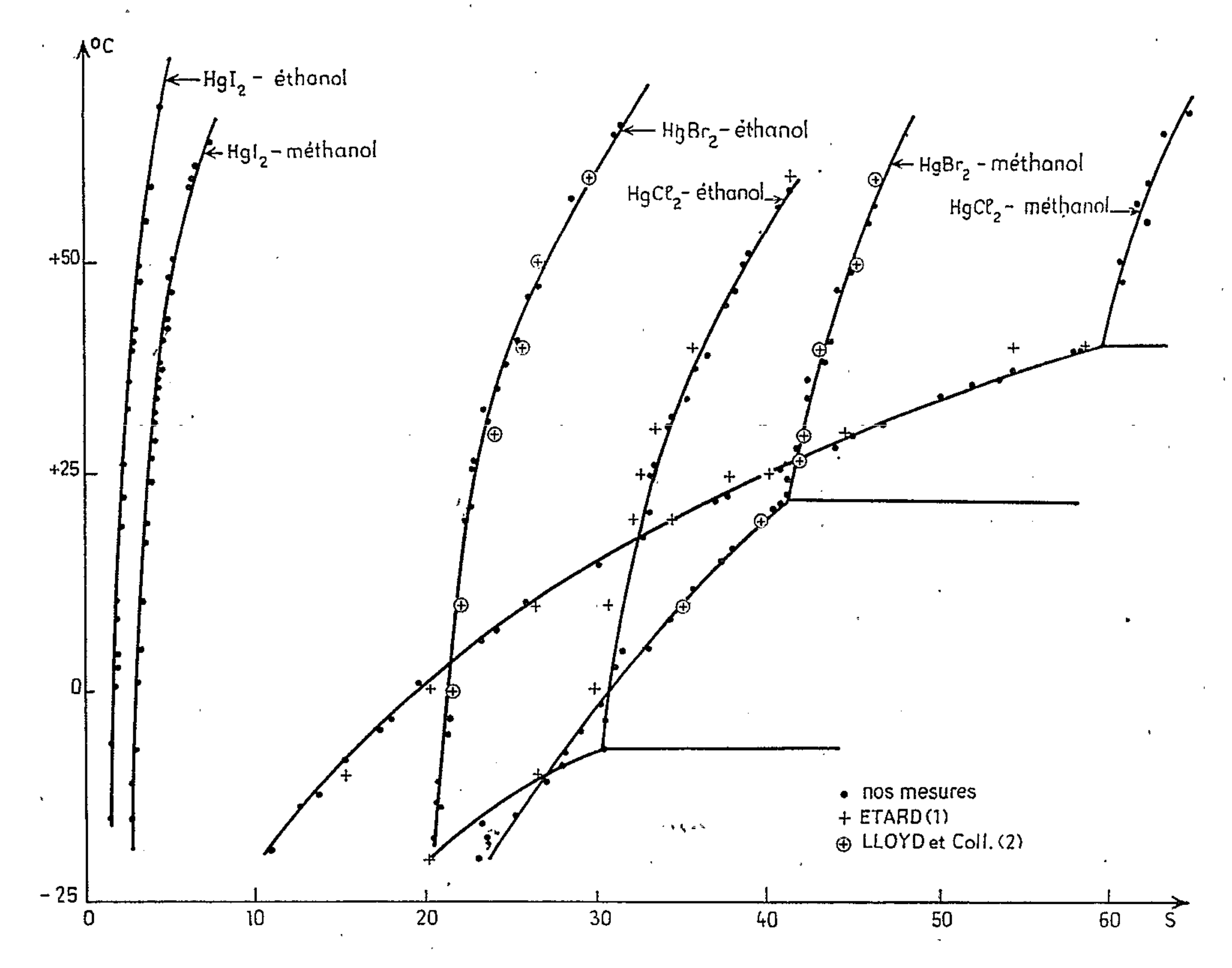
Les résultats sont présentés sur la figure, où nous avons fait figurer, à titre de comparaison, les résultats obtenus par les auteurs précédents [(2), (3)], et sur le tableau I, obtenu par interpolation de nos valeurs expérimentales.

Les solubilités S y sont exprimées en grammes de sel pour 100 g de solution saturée.

Les courbes relatives aux couples chlorure mercurique-méthanol, chlorure mercurique-éthanol et bromure mercurique-méthanol montrent des points singuliers, respectivement à 40, 21,5 et — 7°C. Les diagrammes de diffraction des rayons X des phases solides en équilibre avec la solution saturée au-dessus de ces températures sont identiques à ceux des sels purs correspondants; il en est de même sur toute l'échelle des températures envisagée, pour les trois autres couples, pour lesquels les courbes ne présentent pas de points remarquables.

TABLEAU I.

t (°C).	$HgCl_2$ dans le méthanol.	$HgCl_2$ dans l'éthanol.	$HgBr_2$ dans le méthanol.	$HgBr_2$ dans l'éthanol.	HgI_2 dans le méthanol.	HgI_2 dans l'éthanol.
−15.....	12,3	23,6	25,1	20,8	2,63	1,60
−10.....	14,5	27,2	27,1	20,9	2,74	1,61
− 5.....	17,2	30,3	29,0	21,1	2,86	1,64
0.....	19,6	30,6	31,0	21,3	3,00	1,69
+ 5.....	22,7	31,2	32,9	21,5	3,16	1,77
+10.....	25,8	31,4	39,9	21,8	3,30	1,86
+15.....	30,2	31,9	37,2	22,1	3,47	1,96
+20.....	35,0	32,5	39,8	22,5	3,65	2,06
+25.....	40,0	33,2	41,1	22,8	3,83	2,20
+30.....	45,4	34,0	41,7	23,4	4,02	2,36
+35.....	51,2	35,1	42,3	24,0	4,30	2,54
+40.....	59,7	36,3	43,2	25,0	4,62	2,76
+45.....	60,3	37,5	44,0	26,0	4,92	3,00
+50.....	61,0	38,7	44,9	27,1	5,29	3,22
+55.....	62,0	40,0	45,7	28,3	5,75	3,52
+60.....	62,7	–	46,4	29,5	6,30	3,86
+65.....	64	–	–	31,0	–	4,20



Solubilités S de trois halogénures mercuriques dans le méthanol et l'éthanol.
S, masse de sel en grammes pour 100 g de solution saturée.

TABLEAU II.

Composé d'addition chlorure mercurique-méthanol.		Chlorure mercurique pur ([4]).		Composé d'addition bromure mercurique-méthanol.		Bromure mercurique pur (nos mesures).	
θ.	$\frac{I}{I_0}$.	θ.	$\frac{I}{I_0}$.	θ.	$\frac{I}{I_0}$.	θ.	$\frac{I}{I_0}$.
6°35	81	10°20	100	5°04	8	7°25	63
6 89	97	10 83	38	5 59	37	8 30	16
7 85	46	12 42	3	6 50	30	12 03	100
10 57	16	12 75	tf	8 37	100	à 12 25	(bande)
11 41	100	13 16	31	10 02	4	13 40	13
12 49	45	13 98	11	11 43	17	13 79	16
12 91	43	14 55	2	11 79	11	15 40	3
13 31	60	14 71	21	12 13	27	16 03	5
13 73	24	14 95	48	12 67	55	16 57	6
14 79	28	16 53	36	13 32	68	17 15	5
15 72	13	18 56	14	14 66	40	19 53	62
16 42	21	19 00	2	15 79	9	20 90	22
17 35	29	19 59	4	16 78	32	21 80	8
17 89	18	20 67	6	17 51	30	22 30	71
19 85	14	20 91	tf	18 36	48	22 62	19
23 19	22	21 18	9	18 85	7	23 53	46
24 75	26	21 90	13	19 49	26	25 01	9,5
27 44	20	22 60	16	20 14	10	27 23	23
–	–	23 39	11	21 68	22 (bande)	–	–
–	–	23 53	tf	22 14	42	–	–
–	–	23 89	8	22 44	42	–	–
–	–	24 79	1	22 90	10	–	–
–	–	25 19	1	23 36	20	–	–
–	–	–	–	23 88	9	–	–
–	–	–	–	25 92	6	–	–
–	–	–	–	27 26	31	–	–
–	–	–	–	28 10	4	–	–

Par contre, pour des températures inférieures respectivement à 40 et 21,5°C pour les couples chlorure mercurique-méthanol et bromure mercurique-méthanol (l'étude n'ayant pu être menée au-dessous de — 7°C pour le couple chlorure mercurique-éthanol), les diagrammes de diffraction des rayons X des phases solides en équilibre avec la solution saturée sont, d'une part reproductibles, d'autre part sans points communs avec ceux du chlorure ou du bromure mercurique purs, comme le prouve le tableau II, qui donne pour chaque raie observée l'angle θ de Bragg, correspondant à la longueur d'onde, 1,5418 Å, de la raie K_α du cuivre que nous avons utilisée, et les rapports I/I_0 des intensités à celle de la raie la plus intense.

Le composé d'addition du chlorure mercurique avec le méthanol a la formule $HgCl_2$, 2 CH_3OH déterminée par établissement de la structure, ce qui précise sans ambiguïté les résultats de l'analyse chimique [5].

(*) Séance du 12 juillet 1965.

[1] A. ETARD, *Ann. Chim. Phys.*, 7e série, 2, 1894, p. 557; *Comptes rendus*, 114, 1892, p. 112.

[2] E. LLOYD, C. B. BROWN, D. GLYNWYN, R. BONNEL et W. J. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 658.

[3] K. L. MALHOTRA, *J. Ind. Chem. Soc.*, 5, 1928, p. 545.

[4] N. E. SWANSON et E. TATGE, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 46, 1957, p. 318.

[5] Mme F. MADAULE-AUBRY et Mme H. GILLIER-PANDRAUD, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6613.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie systématique, École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductibilité de quelques halogénures d'ammonium quaternaire dans l'eau à 25°C.* Note (*) de Mlle **Marguerite Quintin** et Mme **Marie-Claude Justice**, présentée par M. Georges Champetier.

Les conductibilités du bromure de tétraméthylammonium, de l'iodure et du bromure de tétrabutylammonium, ainsi que de l'iodure de triisoamylbutylammonium ont été mesurées dans l'eau à 25,000 ± 0,002°C. Les paramètres Λ_0 et J de l'équation de Fuoss ont été déterminés. Contrairement à ce que prévoit la théorie, plus les ions du sel étudié sont gros, plus le terme J est petit en valeur algébrique.

La théorie de Fuoss [1] relative à la conductibilité des électrolytes symétriques conduit dans le cas des solutions diluées de sels non associés à la relation :

$$\Lambda = \Lambda_0 - Sc^{\frac{1}{2}} + Ec \log c + Jc,$$

où Λ est la conductibilité équivalente à la concentration c exprimée en équivalents-grammes par litre, Λ_0 la conductibilité équivalente limite, S et E des constantes qui ne dépendent que de Λ_0, de la viscosité et de la constante diélectrique du solvant, J est, en outre, fonction de la distance minimale d'approche a des ions. Pour a compris entre 0,5 et 10 Å, J(a) doit être une fonction monotone, croissante, à valeurs positives.

Cependant, Skinner et Fuoss ont récemment mis en évidence un phénomène inattendu concernant le coefficient J du bromure de triisoamylbutylammonium dans l'eau [2]. La valeur trouvée pour ce terme est négative (J = — 58).

Il a semblé intéressant d'étudier d'autres sels d'ammonium substitués de rayons différents afin de voir si cette anomalie se reproduit et quelle est l'incidence sur la valeur du terme J de la grosseur des ions.

Les mesures de conductibilité ont porté sur les quatre sels suivants : l'iodure de triisoamylbutylammonium $(i\text{-Am})_3\text{BuNI}$, le bromure et l'iodure de tétrabutylammonium Bu_4NBr et Bu_4NI, le bromure de tétraméthylammonium Me_4NBr. Ces sels ont été préparés et purifiés suivant des méthodes connues [[3], [4], [5]].

La conductibilité spécifique de l'eau utilisée, voisine de $1,2.10^{-6}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, est mesurée avant chaque série de mesures et soustraite de la conductibilité spécifique de chaque solution.

Les mesures de conductibilité sont effectuées à température constante sur un pont Jones dans un bain à 25,000 ± 0,002°C. Les concentrations exprimées en moles par litre de solvant, sont déterminées par pesées en tenant compte de la correction de poussée de l'air. La densité des solutions est mesurée afin de passer de l'échelle des molalités à celle des

molarités. Pour l'eau pure les constantes suivantes ont été utilisées : densité $d_4^{25} = 0{,}99707$ g/ml; constante diélectrique $D = 78{,}54$; viscosité $\eta = 0{,}008\,903$ P.

Le tableau I donne les valeurs expérimentales obtenues pour les quatre sels étudiés ainsi que les écarts observés entre la conductibilité expérimentale et la conductibilité théorique calculée à partir des paramètres Λ_0 et J déterminés.

TABLEAU I.

$10^4.c$ (mole.l^{-1}).	Λ (cm^2.Ω^{-1}.équiv^{-1}.	$\Delta\Lambda$.
	Me_4NBr ($\Lambda_0 = 122{,}41 \pm 0{,}02$).	
79,396	114,322	—0,007
61,514	115,314	0,026
45,571	116,257	—0,019
31,635	117,290	—0,010
15,646	118,834	0,010
	Bu_4NBr ($\Lambda_0 = 97{,}36 \pm 0{,}01$).	
112,317	87,658	0,000
94,525	88,508	0,001
63,849	90,171	0,003
42,435	91,549	—0,011
22,643	93,191	0,007
	Bu_4NI ($\Lambda_0 = 96{,}03 \pm 0{,}06$).	
108,920	85,11	0,04
82,619	86,70	—0,01
64,093	87,94	—0,05
43,255	89,59	—0,03
22,425	91,63	0,05
	$(i\text{-Am})_3BuNI$ ($\Lambda_0 = 95{,}51 \pm 0{,}03$).	
43,971	88,36	0,01
33,465	89,44	0,01
25,845	90,28	—0,02
16,976	91,41	—0,02
9,080	92,68	0,03

La détermination de la conductibilité équivalente limite Λ_0 et celle du paramètre J s'effectuent de la façon suivante; une évaluation approximative de Λ_0 est d'abord faite par extrapolation de la courbe Λ en fonction de $\sqrt{c}$ (loi limite de Debye-Onsager). Cette valeur de Λ_0 est utilisée pour le calcul des coefficients S et E de l'équation de Fuoss. La quantité calculée

$$\Lambda' = \Lambda_{\text{exp}} + S c^{\frac{1}{2}} - E c \log c$$

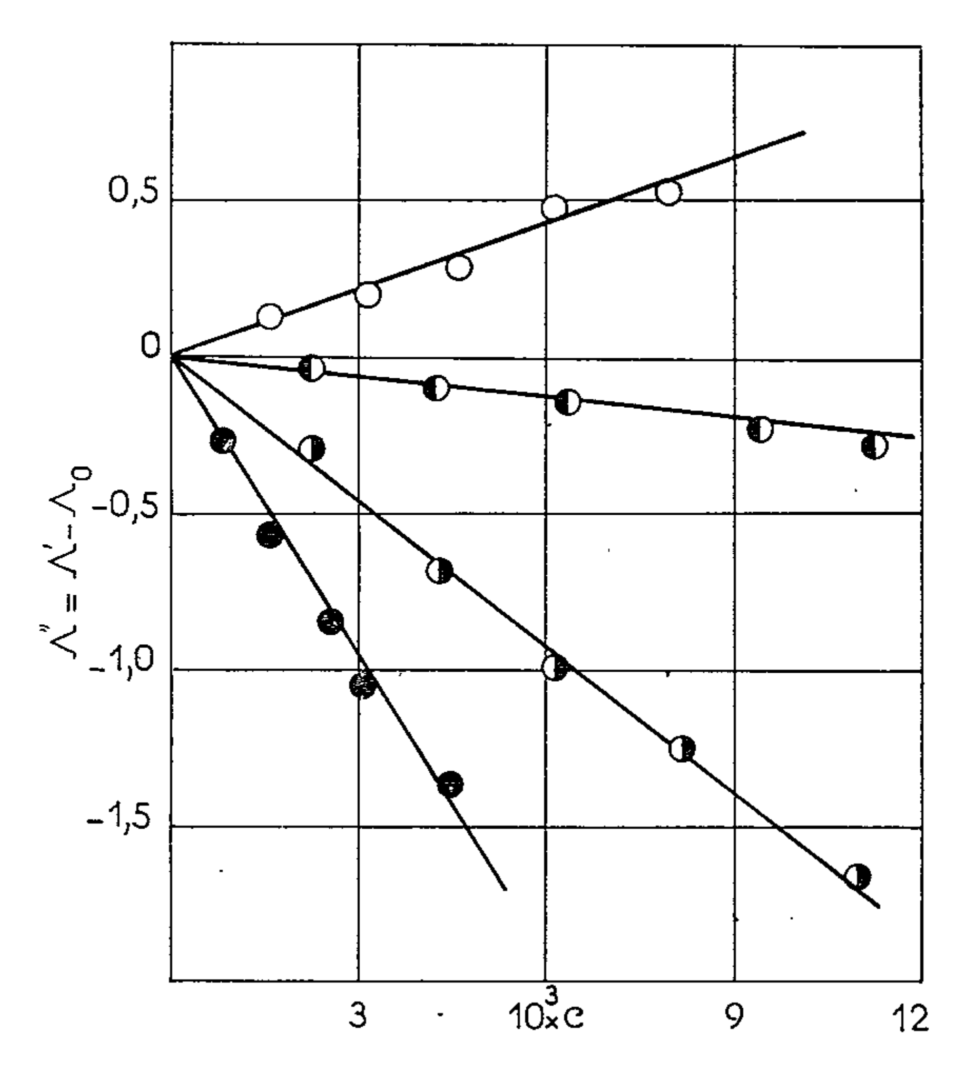
est alors portée en fonction de la concentration. Cette courbe permet une détermination plus précise de Λ_0 car

$$\Lambda' = \Lambda_0 - J c.$$

La nouvelle valeur de Λ_0 est alors reprise pour calculer à nouveau S et E et le processus est recommencé jusqu'à ce que les droites correspondant à deux itérations successives coïncident. La pente de cette droite donne la valeur du paramètre J.

La figure représente les droites obtenues pour les quatre sels étudiés.

On constate que plus les ions qui constituent le sel sont gros plus J est petit en valeur algébrique. La valeur J = — 58 trouvée par Skinner et Fuoss pour $(i\text{-Am})_3$ BuNBr vient s'insérer entre celles obtenues pour Bu_4NBr et Bu_4NI comme le laisse prévoir la comparaison qualitative des dimensions des ions formant ces trois sels.



Détermination du coefficient spécifique J.

○ Me_4NBr; ◐ Bu_4NBr; ◑ Bu_4NI; ● $(i\text{-Am})_3BuNI$.

Ceci montre que cette anomalie est commune aux sels d'ammonium substitués. Le fait de remplacer trois radicaux isoamyles par trois radicaux butyles fait décroître la valeur du paramètre J d'une manière plus importante pour l'iodure que pour le bromure.

Le rôle important de la nature de l'anion permet de penser qu'il s'agit vraisemblablement d'un phénomène d'association dont l'effet principal est d'introduire dans l'équation de conductibilité un terme linéaire négatif qui vient s'opposer au terme J théorique. Cette association résultant d'une interaction spécifique à courte distance serait plus importante que ne le prévoient les théories électrostatiques de Bjerrum et de Fuoss. Elle reste cependant toujours trop faible en milieu aqueux pour pouvoir être déterminée avec précision à partir de mesure de conductibilité.

A partir des conductibilités limites ioniques des ions Br^- et I^- dans l'eau à 25°C données dans la littérature [(7), (8)] respectivement 78,23 et 76,84, les valeurs suivantes sont obtenues pour les ions ammonium substitués : pour (Bu_4N^+) 19,13 à partir du bromure et 19,19 à partir de l'iodure; pour $(i\text{-}Am_3BuN^+)$ 18,67 à partir de l'iodure. A partir des résultats de Kraus et coll. (9), on obtient 19,38 pour (Bu_4N^+) et 20,66 pour N$(i\text{-}Am_3Bu\,N^+)$. Il est intéressant également de considérer la valeur 17,13 obtenue par Kraus (10) pour l'ion $(i\text{-}Am_4N^+)$ afin de faire une étude comparative des trois gros cations de dimensions voisines. Il apparaît que les deux déterminations que nous obtenons pour l'ion (Bu_4N^+) sont très voisines et peuvent être considérées comme égales aux erreurs d'expérience près. Elles sont cependant légèrement inférieures à celles obtenues par Kraus. Pour l'ion $i\text{-}Am_3Bu\,N^+$ notre valeur est inférieure à celle de Skinner et Fuoss de 2 unités de Λ mais s'insère bien dans la séquence $\lambda_0(Bu_4N^+) > \lambda_0(i\text{-}Am_3Bu\,N^+) > \lambda_0(i\text{-}Am_4N^+)$ telle que le laisse prévoir les dimensions comparées de ces ions.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) R. M. Fuoss et F. Accascina, *Electrolytic Conductance, Interscience*, New York, Londres, p. 195.
(2) J. F. Skinner et R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1882.
(3) M. A. Coplan et R. M. Fuoss, *J. Chem. Phys.*, 68, 1964, p. 1177.
(4) M. A. Coplan, *Thèse*, Université de Yale, 1963.
(5) R. W. Martel et C. A. Kraus, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 41, 1955, p. 9.
(6) R. C. Milles et R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3076.
(7) C. Treiner, J. C. Justice et R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 3886.
(8) B. B. Owen et H. Zeldes, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1083.
(9) H. M. Dagget, E. J. Blair et C. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 799.
(10) E. J. Blair et C. A. Kraus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1129.

(*Laboratoire d'Électrochimie de la Faculté des Sciences,*
8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Déplacement orienté, par un champ électrique continu, des joints de grains de métaux cubiques faces centrées.* Note (*) de MM. **Gérard Lormand, Jean-Claude Rouais** et **Charles Eyraud**, transmise par M. René Perrin.

Au voisinage du point de fusion et sous champ électrique, les joints de grains de quelques métaux de type cubique à faces centrées, se déplacent en sens inverse du champ.

Eyraud et ses coll. [(1), (2)] ont observé un déplacement rapide des joints de grains d'un échantillon polycristallin de cuivre porté à haute température par un courant électrique continu.

Au moyen du même dispositif expérimental [(1), (3)] avec un courant continu régulé par un dispositif spécial (4), nous avons mis en évidence un certain nombre de particularités de ce phénomène.

En observant un agrégat de plusieurs grains placés dans une zone à température et champ sensiblement uniformes on constate que la vitesse de déplacement des joints banaux est sensiblement indépendante de l'orientation relative des grains contigus. Par contre un joint de macle de premier ordre n'est pas sollicité par le champ électrique. Ces deux remarques confirment l'hypothèse du rôle primordial joué par les défauts tels que dislocations et lacunes.

Les figures 1 et 2, extraites d'un film cinématographique, montrent la différence de comportement des joints banaux et d'un joint mixte constitué de « parties macles » et de « parties banales ».

Le cliché 2 a été pris en cours de déplacement. Le cliché 3 après réduction du champ électrique. On constate que le joint qui se déplaçait dans le sens inverse du champ recule brusquement avant de s'immobiliser. Cette observation permet de dissocier l'effet des forces d'origine électrique et des forces de tension superficielle qui tendent à s'opposer.

Les impuretés paraissent jouer un rôle important sur la mobilité des joints de grains. Des expériences réalisées sous vide ou atmosphère gazeuse sur le cuivre, l'or et le platine montrent que la vitesse de déplacement pratiquement inchangée pour le cuivre est considérablement augmentée pour le platine sous argon, azote hydrogéné et air.

D'autre part la mobilité particulièrement faible des joints au début des déplacements peut s'interpréter comme un blocage initial dû aux impuretés (probablement micro-précipités). Après déblocage le déplacement est observable pour un champ électrique et une température plus faibles.

L'étude de la mobilité des joints nécessite une détermination précise de la température. On se heurte à de nombreuses difficultés dans ce domaine. Nous avons essayé d'apprécier les températures par différentes

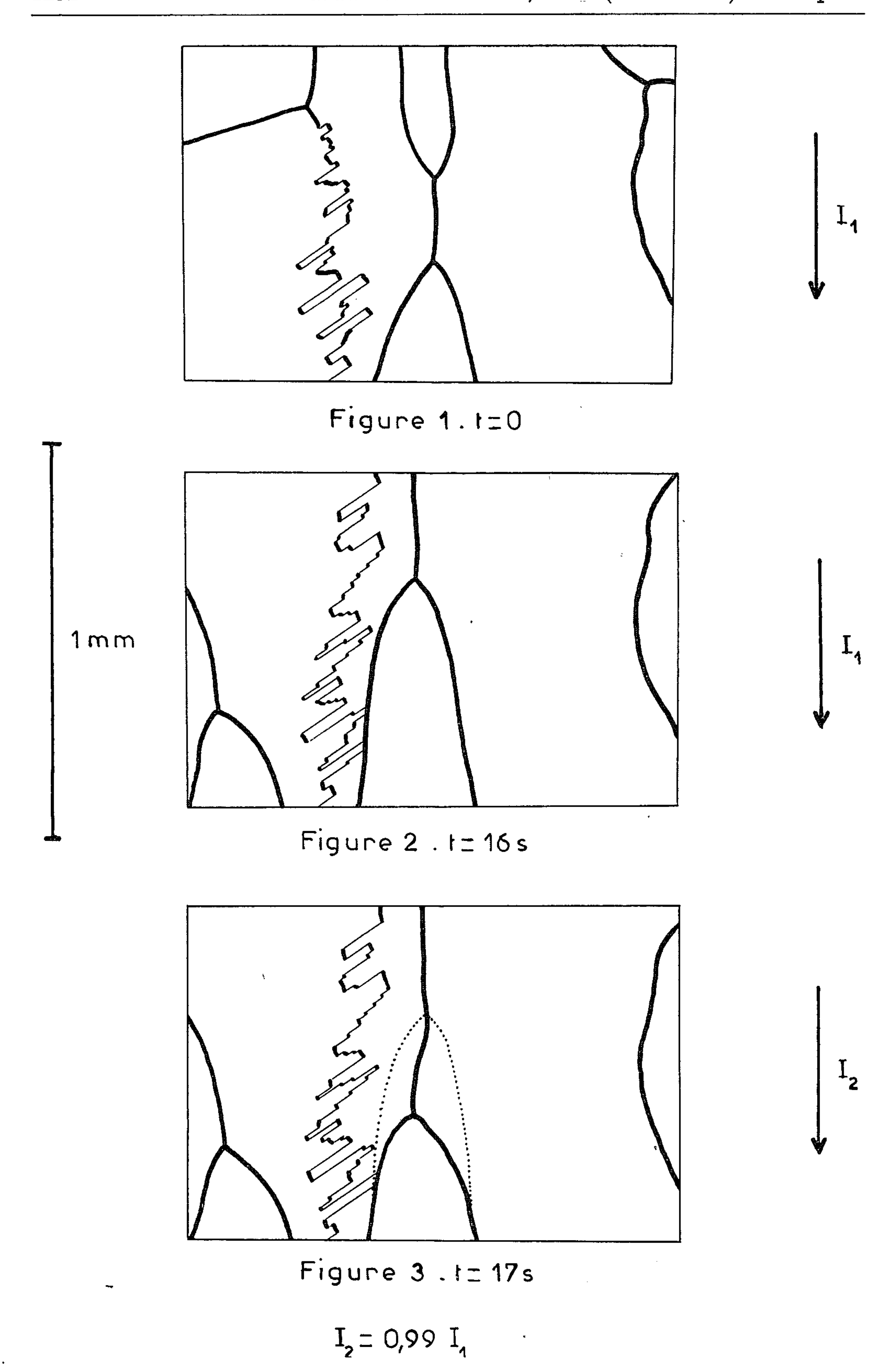


Figure 1. t = 0

Figure 2. t = 16 s

Figure 3. t = 17 s

$I_2 = 0{,}99\ I_1$

méthodes. La plus simple suppose l'énergie apportée par un accroissement de puissance électrique totalement dissipée sous forme de rayonnement. Le tableau I précise les conditions expérimentales :

TABLEAU I.

Métal.	T_F (°C).	$T_F - T_E$.	Champ (V/m).	Vitesse (cm/h).
Cuivre	1033	12	17,5	10 à 20
Or	1063	5	16,5	
Platine	1773	55	100	

T_F, température de fusion; T_E, température d'expérience.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(¹) C. EYRAUD et J.-C. ROUAIS, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5860.

(²) C. EYRAUD, *Chimie pure et appliquée*, 9, 1964, p. 406.

(³) J.-C. ROUAIS, *Thèse 3e cycle*, Lyon, 1965.

(⁴) C. H. CONTE, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Lyon, 1965.

(*Laboratoire de Génie chimique de la Faculté des Sciences de Lyon* et *Département de Mécanique de l'I. N. S. A. de Lyon, 20, avenue Albert Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de composés d'insertion du sodium et du potassium dans le graphite*. Note (*) de M. **Claude Stein**, transmise par M. Marcel Prettre.

Une nouvelle méthode de formation des composés d'insertion des métaux alcalins dans le graphite conduit, d'une part à un composé $C_{24}K$ déjà isolé par les procédés classiques, d'autre part à des produits nouveaux qui ont été étudiés par diffraction des rayons X.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons précisé les conditions de préparation des composés d'insertion de métaux alcalins dans le graphite, par action sur celui-ci d'une solution d'un complexe naphtalène-métal alcalin dans le tétrahydrofuranne. Cette méthode s'était déjà révélée intéressante dans le cas de l'insertion du lithium ([2]). Nous avons poursuivi l'étude des composés du sodium et du potassium dans l'intention de comparer les produits obtenus avec ceux dérivant des méthodes classiques. Nous avions attribué aux produits d'insertion ainsi préparés les formules $C_{32}Na$, $C_{24}K$ pour le graphite de Ceylan, $C_{120}Na$ et $C_{32}K$ pour le graphite de Madagascar ([1]). Dans le cas du sodium aucun composé connu ne répond à ces formules. Par contre, un composé $C_{24}K$ a déjà été identifié et isolé par d'autres voies [([3]), ([4]), ([5])]. Il était donc intéressant de le comparer au nôtre.

Nous avons d'abord mené une étude de la fixation du potassium dans le graphite en fonction du temps, de manière à déterminer la limite ultime de la composition du produit, selon une méthode déjà exposée à propos de la fixation du lithium ([2]). Les résultats de ces expériences sont représentés par la courbe de la figure 1, où l'on voit que la teneur limite en potassium correspond à la formule $C_{32}K$.

Il était ensuite nécessaire de prouver que tous ces composés sont bien des composés d'insertion. Nous avions remarqué dans notre Note précédente ([1]) que le graphite subit une expansion considérable au contact d'une telle solution et qu'il ne fixe ni l'hydrocarbure lié au métal alcalin, ni le solvant. Mais il fallait encore démontrer que le graphite s'est bien transformé et que les plans graphitiques subsistent. L'étude des diagrammes Debye-Scherrer répond à ce souci. Nous nous bornons ici à décrire les diagrammes et à les comparer avec celui du graphite pur.

Les méthodes expérimentales ont été décrites à propos des composés d'insertion du lithium ([2]).

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I, en regard du diagramme du graphite. Les raies du graphite qui subsistent sont en

TABLEAU I.

$C_{32}Na$ (Ceylan).			$C_{120}Na$ (Madagascar).			Graphite.				$C_{24}K$ (Ceylan).			$C_{32}K$ (Madagascar).		
	d (Å).	I.		d (Å).	I.		d (Å).	I.	h, k, l.		d (Å).	I.		d (Å).	I.
			4,00	11,042	f								3,55	12,492	f
4,97	8,880	f								3,63	12,168	f			
5,00	8,838	f								5,00	8,838	F	5,00	8,838	m
6,00	7,369	ff													
			6,03	7,329	f					10,00	4,436	FF			
7,87	5,622	f											10,55	4,207	FF
			7,98	5,534	m					10,75	4,130	fl			
12,00	3,705	F	12,00	3,705	FF					11,38	3,820	ff			
12,62	3,531	mf								12,62	3,531	f			
			13,23	3,365	F					13,10	3,398	f			
13,25	**3,365**	**m**				**13,25**	**3,365**	**FF**	**0 0 2**	**13,25**	**3,360**	**ff**			
			13,37	3,319	F								14,33	3,111	FF
			16,83	2,778	ff					15,00	2,976	FF			
			17,30	2,590	ff								16,65	2,688	ff
19,12	2,351	f											18,00	2,493	ff
			20,20	2,231	ff								20,25	2,225	m
										20,38	2,241	f			
21,25	**2,125**	**m**	**21,25**	**2,125**	**ff**	**21,25**	**2,125**	**f**	**1 0 0**	**21,25**	**2,125**	**m**	**21,25**	**2,125**	**ff**
22,25	2,034	md											21,70	2,083	f
.....	.....	.				22,37	2,023	F	1 0 1				.....	.....	..
			24,53	1,855	m					22,50	2,013	m			
24,55	1,854	ff													
						25,50	1,789	f	1 0 2						
			27,18	1,679	FF								25,70	1,776	
										26,00	1,757	fd			
						27,37	1,675	FF	0 0 4						
						30,00	1,540	f							
38,75	**1,231**	**m**	**38,75**	**1,231**	**fd**	**38,75**	**1,231**	**FF**	**1 1 0**	**38,75**	**1,231**				
						41,87	1,154	FF	1 1 2						

chiffres gras. L'étude de ce tableau indique clairement que l'interaction chimique entre le graphite et la solution s'est bien produite :

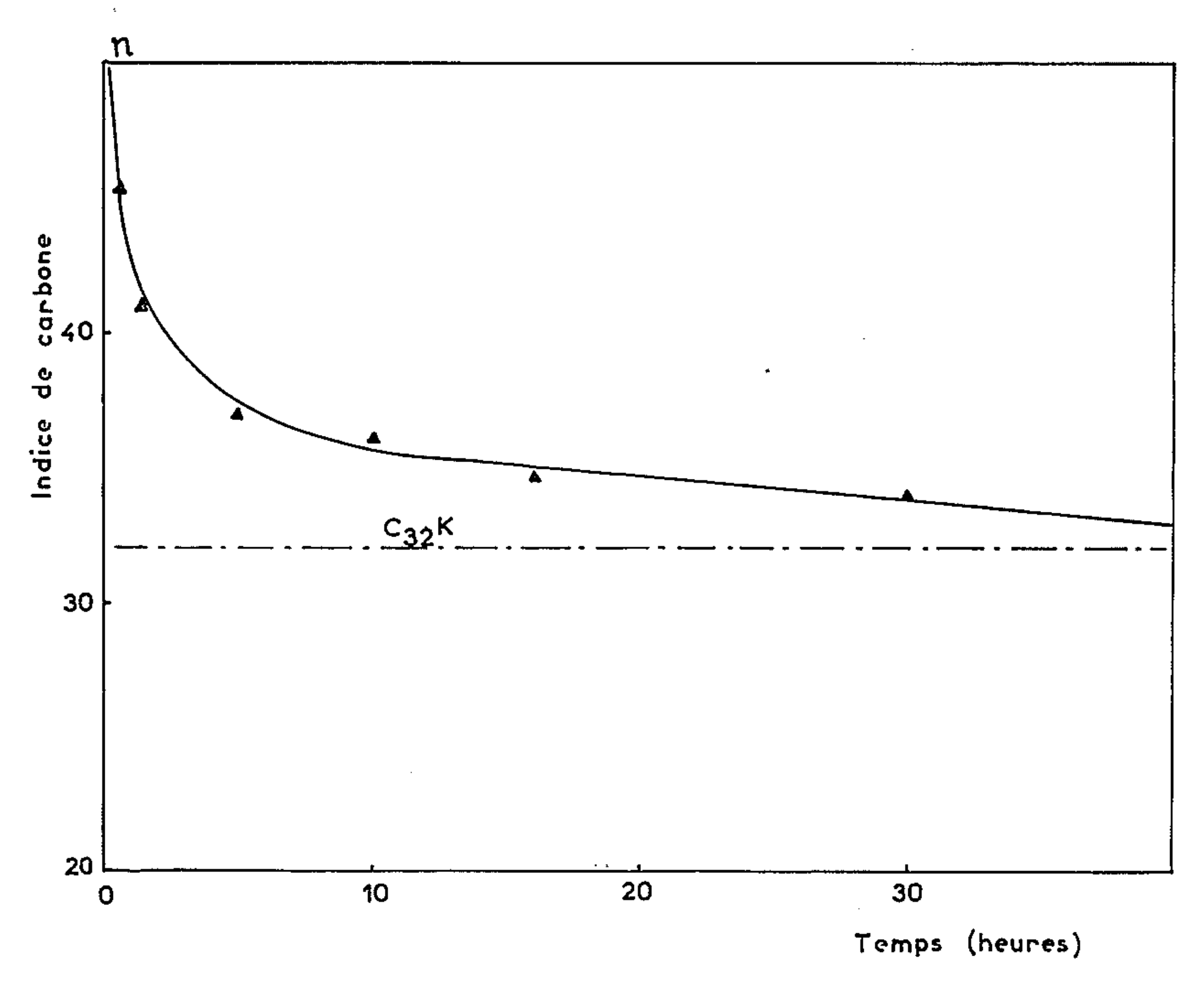
— La raie 1, d'indice 002, est très forte dans le graphite; il est bien établi qu'elle est en réalité dédoublée. Cette raie réapparaît sur certains de nos diagrammes avec une intensité très atténuée et sous forme d'un simplet. Il semble donc que le graphite ait réagi. La possibilité d'une légère hydrolyse au cours de la préparation des échantillons de diffraction n'est pas exclue. Des raies fort intenses telles que les raies 004 et 112 ([1]) sont aussi considérablement affaiblies. Par contre, de nombreuses raies nouvelles apparaissent surtout dans les parties centrales du diagramme, ce qui indique une augmentation du paramètre cristallin dans la direction de l'axe *c*.

— La structure lamellaire de ces composés est manifeste : les raies 100 et 110 subsistent, ce sont celles qui sont caractéristiques des plans graphi-

TABLEAU II.

Schleede-Wellmann.		Hérold.		Nos résultats.	
sin θ.	I.	sin θ.	I.	sin θ.	I.
0,090	F	0,087	F	0,0875	F
0,178	F	0,175	F	0,174	FF
0,266	FF	0,259	FF	0,259	FF
0,351	m	0,356	f	0,351	f
0,361	m			0,366	m
0,384	m	0,386	m	0,386	m
0,442	mf	0,435	f	0,440	fd
0,623	m	0,622	f	0,627	m

tiques et des dimensions des hexagones. La structure de ces plans est donc inchangée. En ce qui concerne les dérivés issus du graphite de Madagascar, cette constatation est moins évidente. En effet, la méthode



Fixation du potassium dans le graphite de Madagascar.

utilisée ne permet pas une répartition statistique parfaite des paillettes de graphite ou de composé d'insertion. Elles se disposent parallèlement entre elles et les raies 100 et 110 apparaissent faiblement même dans le cas du graphite pur. Mais on peut s'assurer de la persistance des plans graphitiques par une hydrolyse du composé d'insertion qui régénère le graphite initial.

— Nous nous sommes assuré que les raies nouvelles ne correspondent ni à celles du métal alcalin ni à celles du naphtalène.

Le tableau II établit l'identité entre notre composé $C_{24}K$ et celui de même formule préparé en phase vapeur par d'autres auteurs [(3), (4), (5)]. Ces derniers ont démontré qu'il s'agissait bien là d'un composé d'insertion caractérisé par le peuplement d'un interstice sur deux entre les feuillets graphitiques selon une structure duodécimale.

En conclusion, cette nouvelle méthode de préparation nous a permis d'obtenir quelques composés qui n'avaient pas encore été isolés, $C_{32}K$, $C_{32}Na$ et $C_{120}Na$. Le composé $C_{24}K$ a été identifié à un composé déjà connu, ce qui confirme le fait que cette méthode conduit bien à des insertions des métaux alcalins dans le graphite.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) C. Stein, J. Poulenard, L. Bonnetain et J. Golé, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4503.
(2) J. Golé et C. Stein, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6351.
(3) A. Schleede et M. Wellmann, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 18 *b*, 1952, p. 1.
(4) A. Hérold, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 999.
(5) W. Rudorff et E. Schulze, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 277, 1954, p. 156.

(*Institut National des Sciences appliquées de Lyon, Service de Chimie macromoléculaire, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés électroniques d'un pyrocarbone dopé au bore.* Note (*) de M. **Pierre Delhaes**, présentée par M. Adolphe Pacault.

Nous avons étudié les propriétés électroniques d'un échantillon de pyrocarbone contenant (0,16 ± 0,02) % de bore, préparé par décomposition thermique à (2100 ± 50)°C d'un mélange de méthane et de composés borés volatils ([1]). Gasparoux a montré que la plaque de pyrocarbone ainsi obtenue n'est pas un matériau homogène ([2]). Aussi pour effectuer cette étude, un même échantillon a été successivement traité à 2 480, 2 585, 2 690, 2 795 et 2 900°C pendant 3 h sous atmosphère d'argon. Après chaque traitement nous avons déterminé la distance d_{002} entre les plans graphitiques et étudié les propriétés électroniques suivantes : effet Hall (A), résistivité (ρ résistivité mesurée dans le plan de la plaque de pyrocarbone) et magnétorésistance ($\Delta R/R$) suivant les plans de dépôt du pyrocarbone, susceptibilité paramagnétique (χ_p) et facteur de décomposition spectrale (g_s).

Résultats expérimentaux. — 1. L'étude par diffraction des rayons X a permis de constater que la distance d_{002} entre les plans graphitiques du pyrocarbone initial est particulièrement petite (tableau I) et tend rapidement vers celle du graphite au cours des retraitements successifs. En comparant ces résultats à ceux précédemment obtenus sur un pyrocarbone non boré ([3]) on peut conclure que le bore joue ici un rôle de catalyseur de graphitation ([2]).

2. L'étude de l'effet Hall, de la résistivité et de la magnétorésistance a été effectuée grâce à un dispositif expérimental mis au point par Gromb ([4]).

Le coefficient de Hall mesuré à température ordinaire passe par un léger minimum quand HTT est voisin de 2 700°C et la résistivité décroît régulièrement (*fig.*) après le premier traitement thermique. L'étude en fonction de la température (entre 78 et 300°K) a permis de constater une quasi-invariance des deux propriétés étudiées. La magnétorésistance est toujours très faible et souvent négative à la température de l'azote liquide.

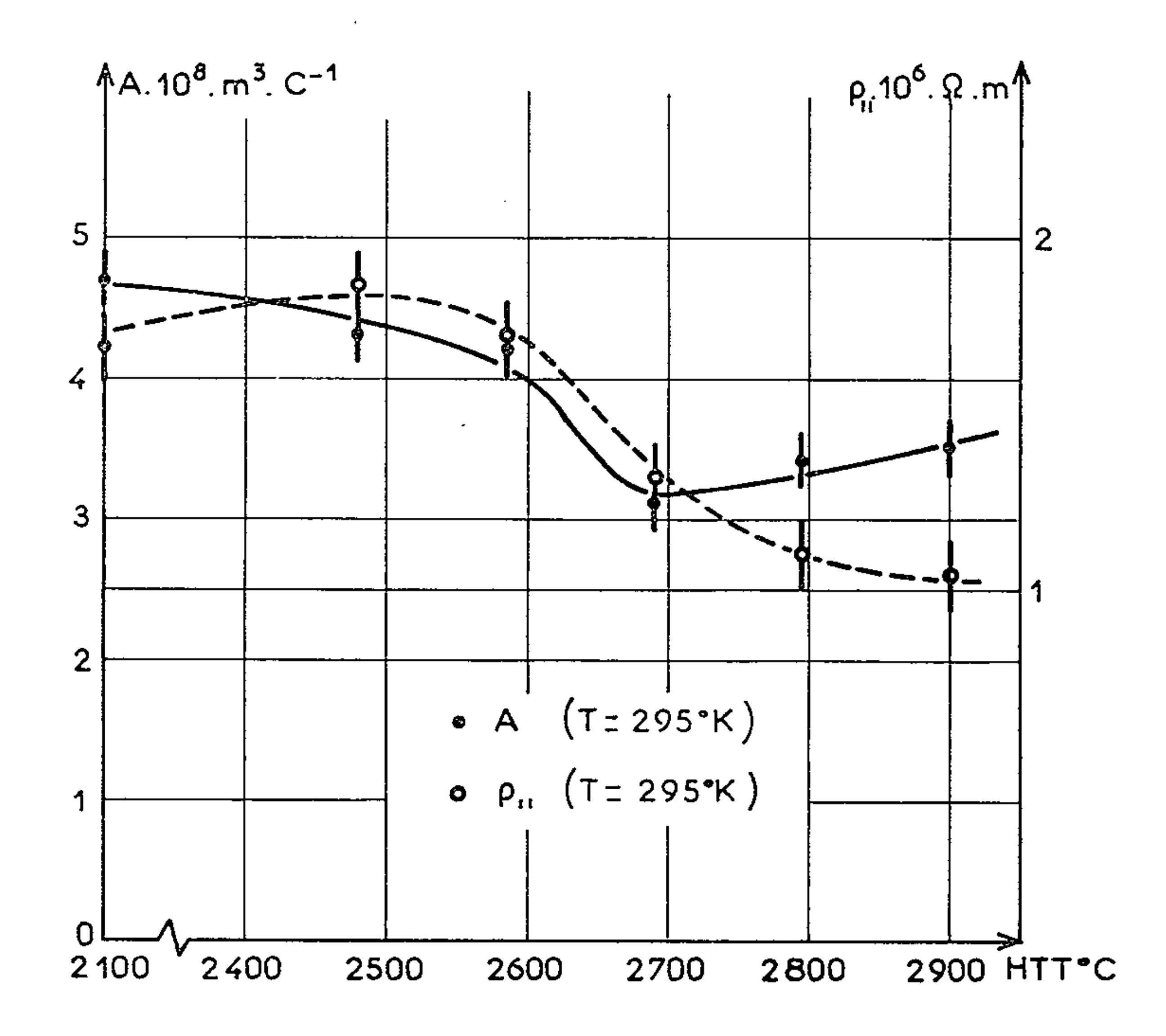
Tableau I.

HTT (°C).	d_{002} (Å).	χ_p (10^8 u.é.m. CGS/g).	$\overline{g_s}$.
Échantillon initial......	3,370 ± 0,001	2,70 ± 0,25	2,002 6 ± 0,000 05
2 480..................	3,367 ± 0,001	3,10 ± 1	2,002 5 ± 0,000 2
2 585..................	3,362 ± 0,001	3,30 ± 1	2,002 6 ± 0,000 2
2 690..................	3,355 ± 0,001	2,75 ± 1	2,002 3 ± 0,000 3
2 795..................	3,355 ± 0,001	3,30 ± 1	2,002 7 ± 0,000 2
2 900..................	3,354 ± 0,001	2,55 ± 1	2,002 6 ± 0,000 2

3. L'étude par R. P. E. de la plaquette de pyrocarbone initial a montré que le facteur de décomposition spectrale est isotrope, indépendant de la température, et égal à 2,002 6 ± 0,000 05. Après avoir réduit en poudre une fraction de chaque échantillon, nous avons mesuré leur paramagnétisme et leur facteur de décomposition spectrale moyen. Compte tenu des incertitudes expérimentales ces deux grandeurs sont pratiquement indépendantes de HTT (tableau I). Nous avons en outre constaté que le parama-

gnétisme est dans tous les cas indépendant de la température de mesure qui varie de 100 à 500°K ([5]).

Interprétation des résultats. — Les mesures du coefficient de Hall et de la résistance peuvent s'interpréter en supposant que les échantillons ne contiennent qu'un seul type de porteurs de charges libres positifs (trous de la bande de valence π du carbone) et que leur mobilité est indépendante



de la température (tableau II). Cependant, il faut noter que, contrairement à ce que prévoit la théorie dans un tel cas, la magnétorésistance n'est pas nulle (elle est même quelquefois négative). Il existe donc peut-être quelques porteurs minoritaires (électrons thermiquement excités dans la bande π de conduction). Cette magnétorésistance peut en outre provenir de ce que le pyrocarbone boré n'est pas un solide très homogène [([2]), ([6])].

TABLEAU II.

HTT (°C).	N_t (10^{-19} cm^{-3}).	μ_t (10^{-2} cm^2/V.s).
Échantillon initial	13,30	2,76
2480	14,88	2,25
2585	15,24	2,33
2690	18,38	2,67
2795	17,36	3,33
2900	16,02	3,75

Connaissant le nombre N_t de trous dans la bande π de valence (tableau II) on peut calculer la valeur du paramètre ε_0 qui définit la position du niveau de Fermi. Pour cela nous utilisons le modèle du carbone turbostratique (C. T.) ([7]) en supposant la largeur ΔE de la bande d'énergie interdite

négligeable devant ε_0. On montre ainsi que le niveau de Fermi est situé de 0,20 à 0,25 eV au-dessous du sommet de la bande de valence pour tous les échantillons considérés.

On sait d'autre part que le paramagnétisme χ_{p_0} à 0°K des porteurs de charges libres est proportionnel à la densité des niveaux d'énergie électronique au niveau de Fermi. Quand le niveau de Fermi est très bas, comme c'est le cas ici, les calculs théoriques montrent que le paramagnétisme χ_p ne présente une variation thermique appréciable qu'aux températures élevées [8].

Connaissant la position du niveau de Fermi, on peut donc évaluer ce paramagnétisme [8] à partir du même modèle C. T.

Il vient

$$2{,}5.10^{-8}\,\text{u.é.m. C. G. S./g.} < \chi_{p0} < 3{,}2.10^{-8}\,\text{u.é.m. C. G. S./g.}$$

Nous avons effectivement observé un paramagnétisme indépendant de la température, et en bon accord avec les valeurs mesurées (tableau I). Nous avons également constaté que le facteur de décomposition spectrale est isotrope et indépendant de la température; ce résultat est en bon accord avec les prévisions théoriques de Mc Clure et Yafet [9].

Conclusion. — La méthode d'introduction du bore au cours de la décomposition thermique du carbone apparaît extrêmement satisfaisante par rapport aux autres méthodes envisagées [(5), (10)]. En effet, le nombre de trous calculé montre que le pourcentage de bore efficace est très voisin de 100 % pour tous les échantillons. En outre, le bore se comporte ici comme un bon catalyseur du processus de graphitation.

L'étude des propriétés électroniques montre que le déficit électronique créé par le bore substitué au carbone provoque l'éloignement du niveau de Fermi de la zone de recouvrement des deux bandes de valence et de conduction. Il n'existe donc plus dans le solide qu'un seul type de porteurs et la mesure de l'ensemble des propriétés électroniques donne des résultats simples dont l'interprétation confirme les hypothèses théoriques proposées [5].

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) Le pyrocarbone a été fourni par la Société « Le Carbone Lorraine » dans les laboratoires de laquelle le dosage par voie chimique du taux de bore a été fait.

(2) H. GASPAROUX, *Thèse*, Bordeaux, 1965.
(3) E. POQUET, *J. Chim. Phys.*, 60, 1963, p. 566.
(4) S. GROMB, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 864.
(5) P. DELHAES, *Thèse d'État*, Bordeaux, 1965.
(6) R. T. BATE, J. C. BELL et A. C. BEER, *J. Appl. Phys.*, 82, n° 5, 1962, p. 806.
(7) A. MARCHAND, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3078; *Les Carbones*, chap. VI, Masson, Paris, 1965.
(8) A. MARCHAND et P. DELHAES, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3296.
(9) J. W. MC CLURE et Y. YAFET, *Proc. 5th Carbon Conf. Penn State*, I, 1961, p. 21.
(10) P. DELHAES et A. MARCHAND, Article à paraître dans *Carbon*.

(*Département de Chimie physique,*
Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence, Gironde.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la migration de l'argent au travers d'une porcelaine Pythagoras.* Note (*) de Mlle **Monique Petit**, transmise par M. Georges Champetier.

Dans une Note antérieure ([1]) nous avons donné les résultats concernant l'étude de la diffusion de l'argent au travers d'une gaine de porcelaine servant d'enveloppe à un type d'électrode utilisable en milieu de sel fondu ([2]). L'objet de cette Note est d'exposer les résultats obtenus, avec

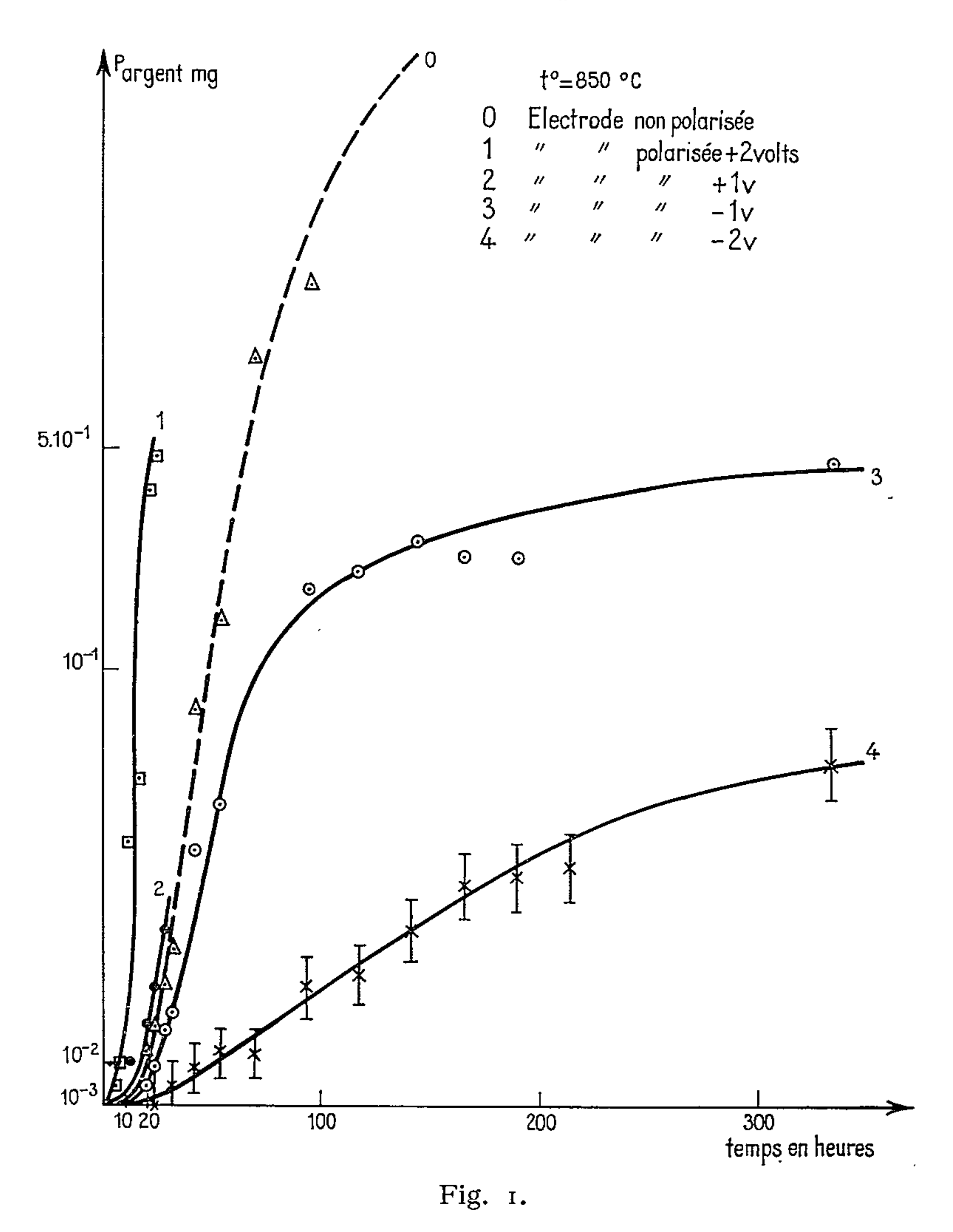


Fig. 1.

le même principe expérimental, dans l'étude de la migration de l'argent de l'intérieur de l'électrode vers le milieu extérieur en fonction de la polarité des électrodes et de la valeur du potentiel imposé. Les électrodes sont polarisées en utilisant un montage potentiométrique classique. Les figures 1 et 2 représentent les courbes de migration et de diffusion

obtenues à la température de 850°C, pour une durée d'expérience de 334 h, avec des électrodes dont les gaines de porcelaine sont identiques, de mêmes diamètres ($\Phi_{\text{extérieur}} = 8$ mm, $\Phi_{\text{intérieur}} = 5$ mm), contenant les mêmes quantités de mélange fondu (mélange eutectique sulfate de lithium-sulfate de potassium additionné de sulfate d'argent irradié), plongeant dans des creusets identiques contenant des quantités égales de mélange fondu, comportant un fil d'argent de même diamètre assurant le contact électrique mais dont les potentiels par rapport à une même électrode sont variables.

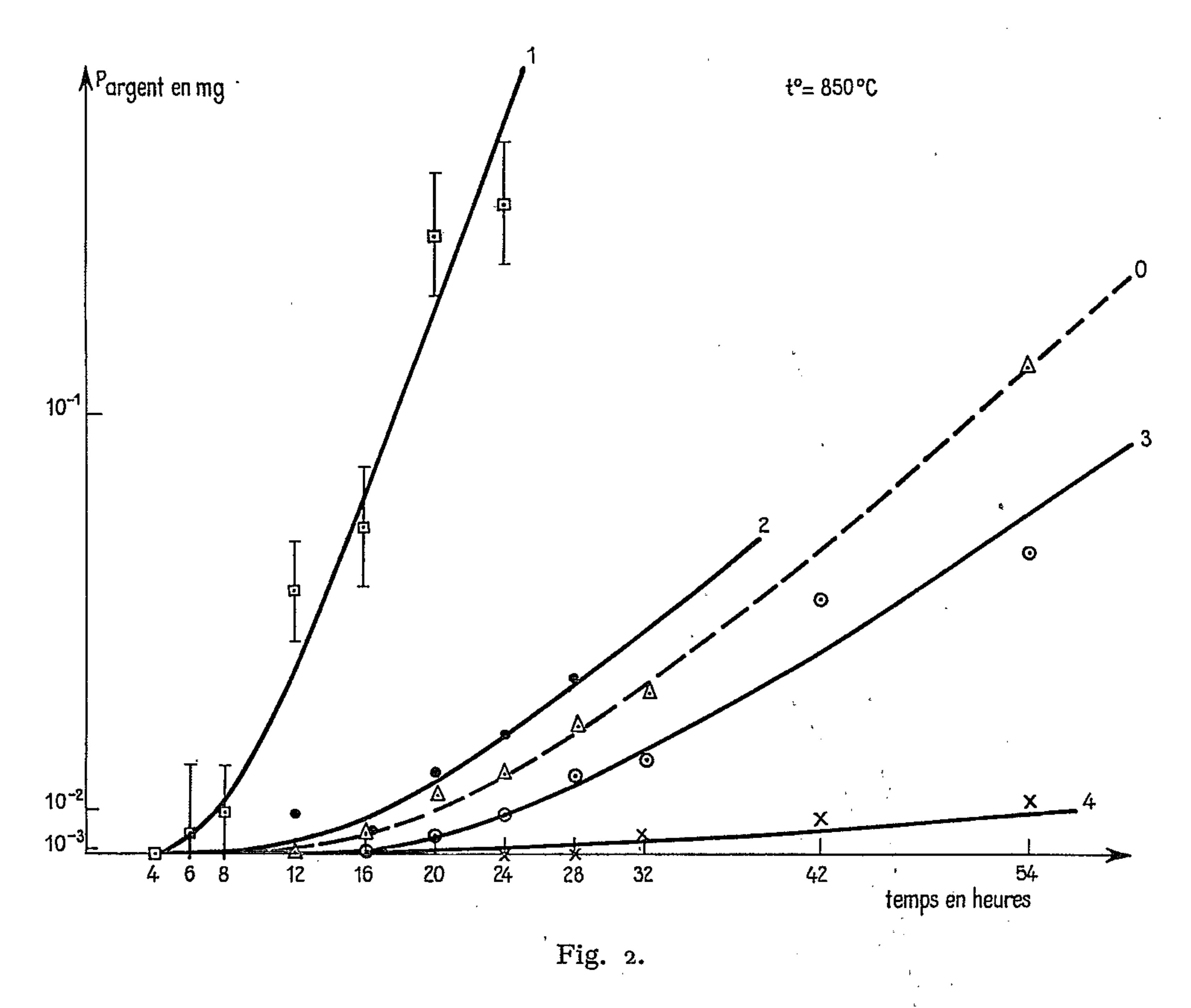


Fig. 2.

La quantité d'argent (en poids) ayant soit migré, soit diffusé au travers de la porcelaine, est portée en abscisse et le temps en ordonnée. Nous avons fait figurer sur les courbes 4 de la figure 1 et 1 de la figure 2 les erreurs maximales pouvant être commises.

Les résultats obtenus nous permettent de constater :

— que la quantité d'argent passant de l'intérieur d'une gaine vers le bain extérieur varie avec le sens de polarisation des électrodes. Pour une même durée expérimentale cette quantité est plus grande pour les électrodes polarisées positivement que pour les électrodes non polarisées et plus importante pour ces dernières que pour les électrodes polarisées négativement;

— que la valeur du potentiel imposé à l'électrode influe sur la quantité d'argent traversant la procelaine. Plus le potentiel est élevé, plus la

migration est faible pour les cathodes et plus elle est grande pour les anodes. Pour une polarisation anodique de l'électrode de + 2 V nous avons observé, au bout d'une centaine d'heures, la présence dans le bain externe de paillettes brillantes présentant une forte radioactivité, c'est-à-dire provenant de la décharge sur la contre-électrode de l'argent introduit initialement à l'intérieur de l'électrode sous forme $^{110}Ag^{+}$.

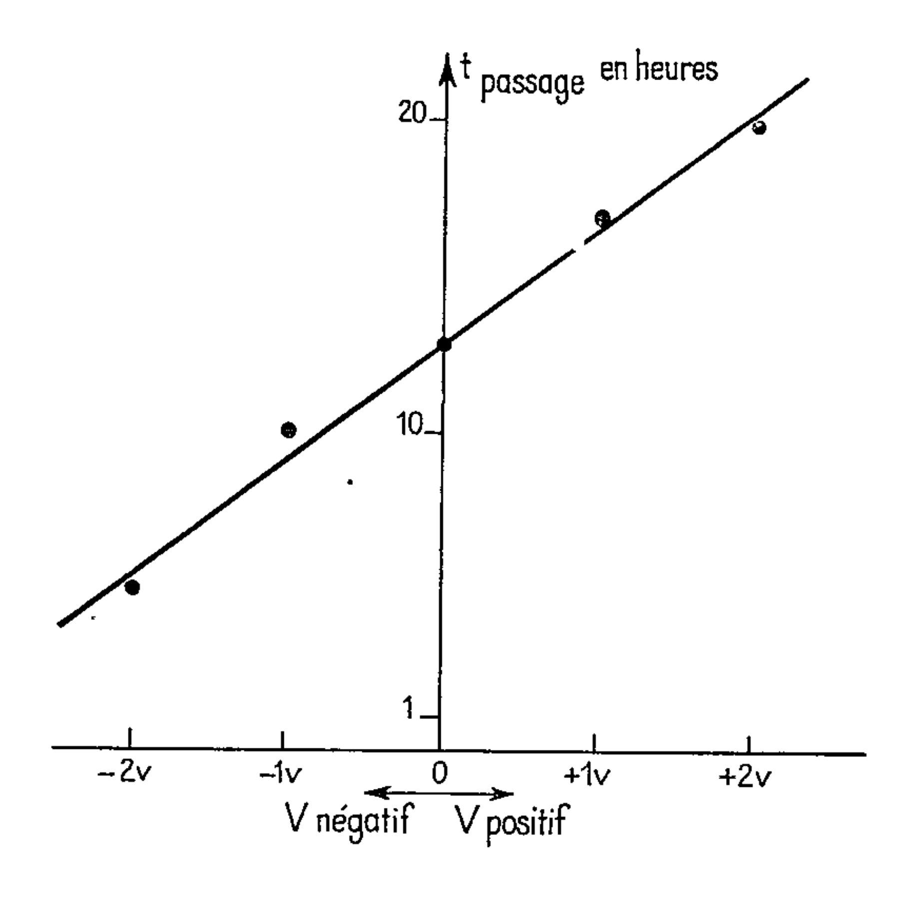


Fig. 3.

La figure 3 représente la courbe de variation du « temps de passage » (temps à partir duquel l'argent est décelé à l'extérieur de la porcelaine) déduit des courbes de la figure 2, en fonction de la différence de potentiel appliquée à l'électrode. Dans le domaine des potentiels étudiés, on obtient une droite.

Les résultats exposés dans cette Note et dans la précédente (¹) se complètent et permettent de supposer que dans une électrode telle que celle de Rey et Danner, utilisant comme enveloppe une gaine de porcelaine Pythagoras et contenant un sel d'argent, la porcelaine joue le rôle d'une membrane de jonction dont la conductibilité est assurée à haute température par l'ion Ag^{+}.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(¹) M. Petit, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6143.

(²) M. Rey, G. Danner et M. Abraham, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2868.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Application de la mesure de la capacité de double couche à l'étude de l'action d'un inhibiteur organique de la corrosion acide du fer.* Note (*) de Mme **Suzanne Jeannin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le cadre de l'étude du mode d'action des inhibiteurs organiques de corrosion, nous avons mis en œuvre une méthode de mesure de la capacité de double couche à l'interface métal-solution. L'étape principale du processus d'inhibition est la formation d'une couche adsorbée à la surface du métal; plusieurs auteurs [(1) à (5)] ont montré qu'il en résulte une variation de la capacité de double couche électrique. Les particules « spécifiquement » adsorbées se situent dans la partie compacte de la double couche et la qualité de l'interface se trouve modifiée.

Nous avons adopté la méthode expérimentale conduisant à la mesure de l'impédance du système fer-solution (*fig.* 1). La cellule comprend une

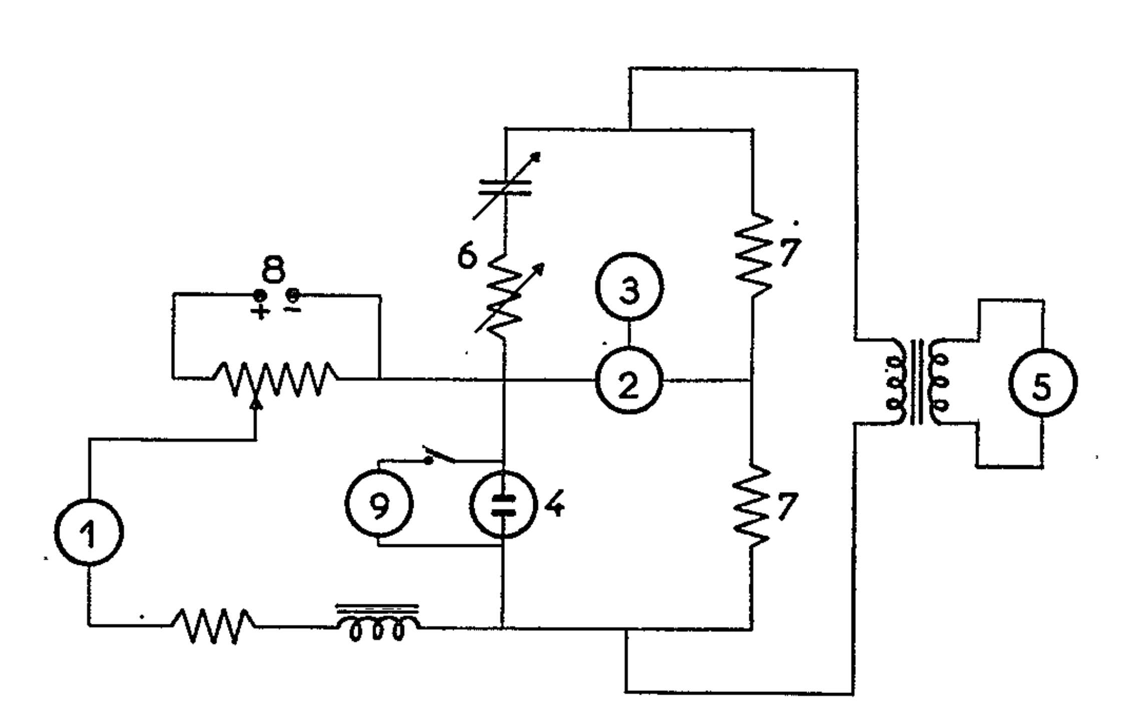


Fig. 1. — Montage expérimental.

1, milliampèremètre; 2, amplificateur sélectif; 3, oscillographe cathodique; 4, cellule; 5, générateur basse fréquence; 6, bras de mesure du pont; 7, résistances fixes; 8, potentiomètre de polarisation; 9, millivoltmètre électronique.

électrode cylindrique de toile de platine platinée de grande surface utilisée comme électrode de référence; elle plonge dans la solution où barbote de l'hydrogène préalablement purifié. Avant chaque série de mesures, le potentiel de l'électrode à hydrogène ainsi réalisée a été contrôlé par rapport à une électrode au calomel saturée. L'électrode du métal étudié est constituée par un disque de fer de haute pureté préparé, par la méthode de la zone fondue, au Centre d'Études de Chimie métallurgique de Vitry (C. N. R. S.). L'échantillon dont le diamètre, voisin de 0,3 cm, est mesuré au microscope, est fixé dans un tube de pyrex, l'étanchéité étant finalement assurée par coulée d'araldite. Après un polissage effectué

mécaniquement jusqu'au papier 0000, l'échantillon est lavé à l'acétone, à l'alcool, rincé à l'eau distillée, et plongé dans la solution préalablement désaérée pendant une heure. Le pont utilisé pour la mesure de l'impédance

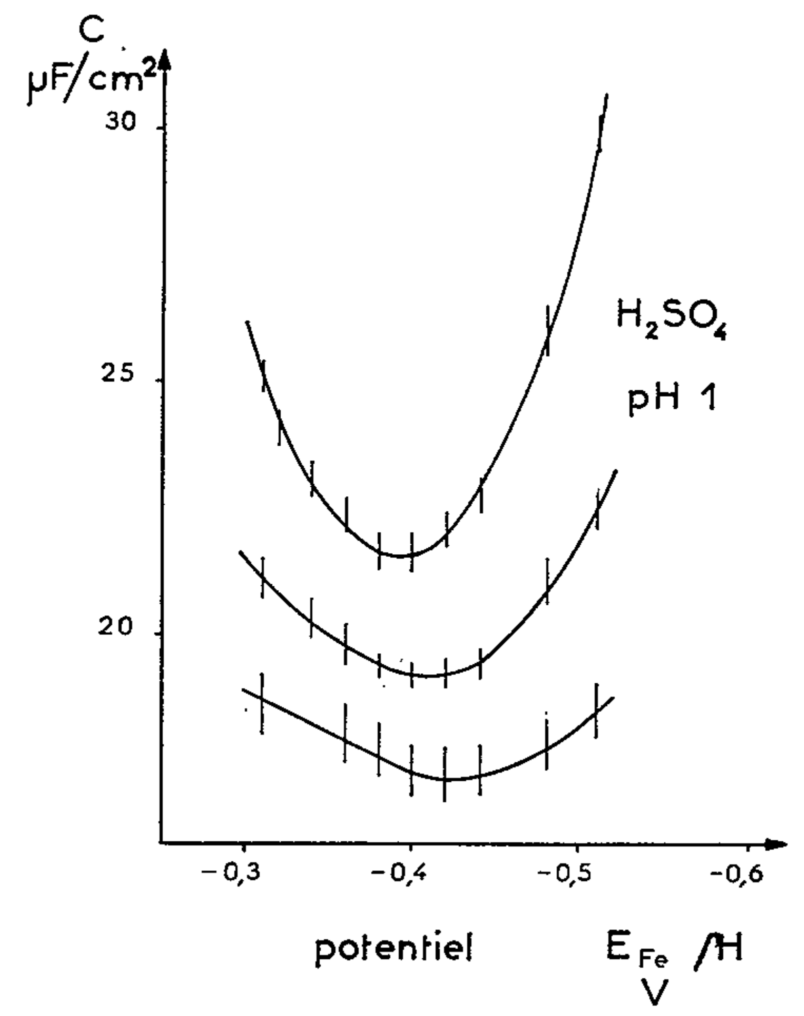


Fig. 2. — Variation de la capacité
mesurée en fonction du potentiel de l'électrode de fer.
Courbe supérieure : fréquence 0,3 kHz
Courbe intermédiaire : » 1 kHz
Courbe inférieure : » 10 kHz.

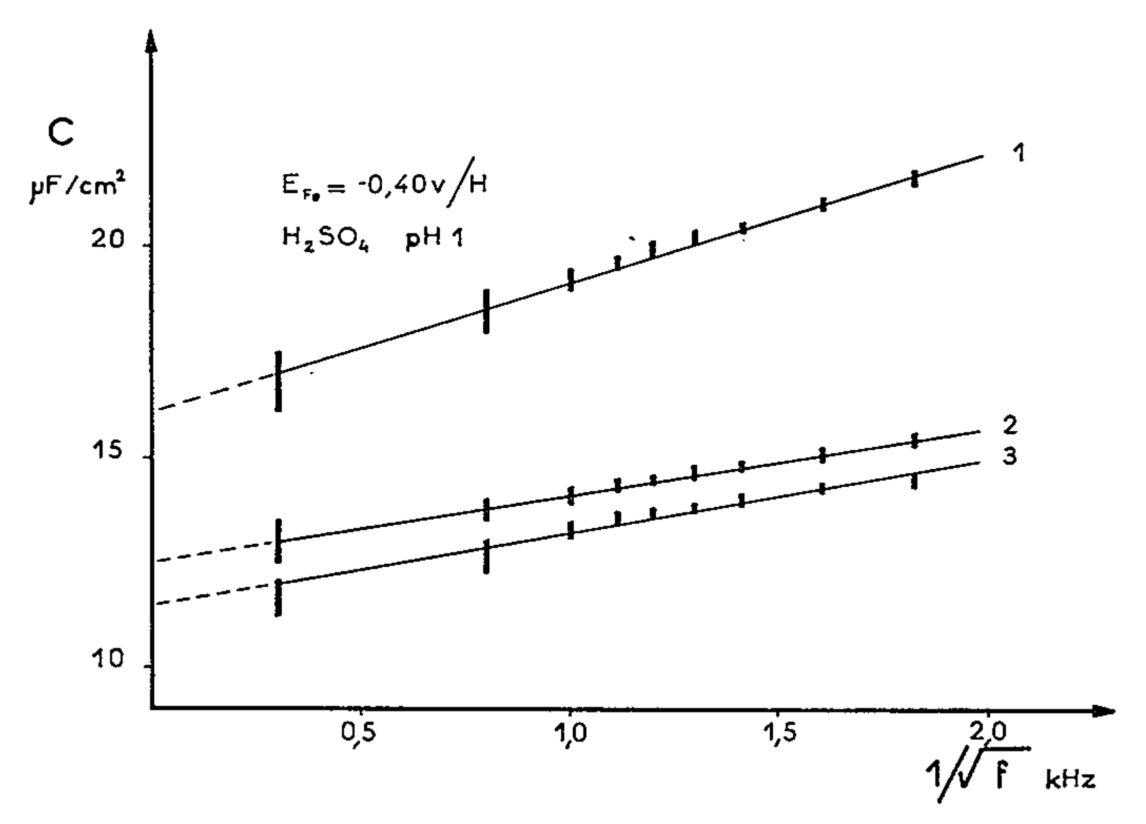


Fig. 3. — Variation de la capacité en fonction de la fréquence à potentiel constant.
Courbe 1 : sans alcool propargylique;
Courbes 2 et 3 : avec 0,045 et 0,090 % d'alcool propargylique pour 1 cm² de fer.

est alimenté par un générateur de courant sinusoïdal de basse fréquence. Nous avons adopté une image électrique simplifiée de la cellule, le bras de mesure du pont étant constitué par une résistance et une capacité

en série. Une self de 100 H empêche le passage du courant alternatif dans le circuit de polarisation. Celui-ci comporte en outre des résistances en série et en parallèle dont les valeurs sont telles qu'elles limitent l'intensité du courant continu traversant la cellule.

Nous avons effectué tout d'abord la mesure de l'impédance de la cellule contenant une solution d'acide sulfurique de pH 1, pour différentes valeurs du potentiel appliqué à l'électrode et de la fréquence du courant alternatif sinusoïdal appliqué au pont. En fonction du temps, la capacité mesurée tend vers une limite, le potentiel de l'électrode étant maintenu constant; nous avons donc, dans chaque cas, attendu qu'une valeur stable soit atteinte. La figure 2 indique la variation de la capacité ainsi mesurée en fonction du potentiel de l'électrode de fer. Les courbes obtenues

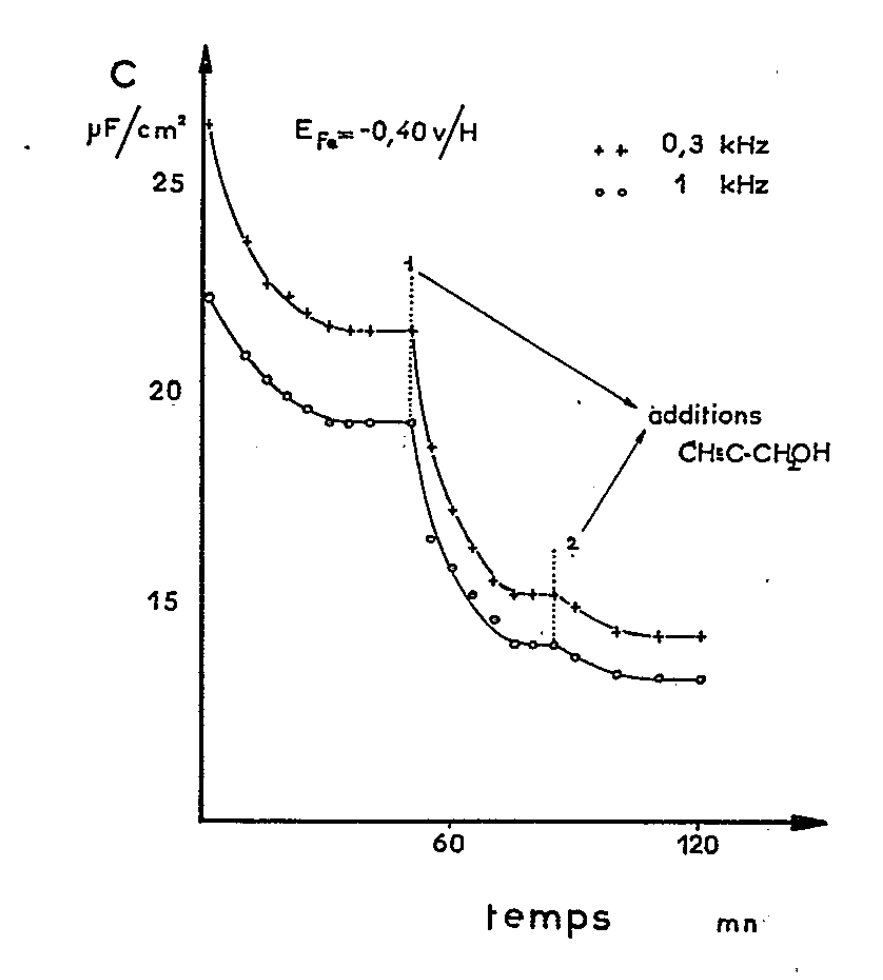


Fig. 4. — Variation de la capacité en fonction du temps.
(1) Addition de $CH\equiv C—CH_2OH$: 0,045 % par centimètre carré de fer;
(2) » » : 0,090 % » » » »

présentent un minimum d'autant plus étalé que la fréquence du courant alternatif est plus élevée. La valeur (— 0,39 V/H) du potentiel correspondant à ce minimum pour une fréquence de 0,3 kHz est voisine de celle (— 0,37 V/H) qu'Ayazyan [3] a déterminée pour le fer spectrographiquement pur au contact d'une solution d'acide sulfurique 10^{-3} N, et pour une fréquence de 0,2 kHz. Cependant, si nous considérons les valeurs obtenues à fréquence plus élevée, le minimum de la courbe se situe à un potentiel compris entre — 0,40 et — 0,44 V/H, la valeur correspondante de la capacité étant 17 μF/cm² pour une fréquence de 10 kHz. Pour une solution d'acide sulfurique de pH 1,85, nous avons obtenu des courbes de variation analogues; le minimum, à la fréquence de 10 kHz, se situe aussi à — 0,42 V/H. Les résultats de Grahame [6] indiquent que

la valeur de la capacité réelle de double couche s'obtient en extrapolant à fréquence infinie la courbe donnant la variation de la capacité mesurée en fonction de l'inverse de la racine carrée de la fréquence. Nous avons observé que l'extrapolation linéaire n'est pas possible à tous les potentiels comme elle l'est à — 0,40 V/H (*fig.* 3, courbe 1). Il nous paraît donc acceptable d'admettre en première approximation — 0,42 V/H, obtenu à 10 kHz, pour le potentiel de charge nulle du fer de haute pureté plongeant dans une solution d'acide sulfurique de pH 1 désaérée.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'action de l'alcool propargylique sur la capacité mesurée. En particulier, nous avons appliqué le potentiel — 0,40 V/H à l'électrode de fer. Nous avons suivi, à différentes fréquences, la variation de la capacité du fer en fonction du temps en l'absence d'inhibiteur. Puis, par addition d'alcool propargylique, nous avons mis en évidence une modification de la double couche conduisant à une très nette diminution de la capacité mesurée (*fig.* 4). D'autre part (*fig.* 3, courbes 2 et 3), la pente de la partie linéaire de la courbe $C = \varphi(1/\sqrt{f})$ est plus faible en présence d'inhibiteur. Des essais systématiques sont en cours pour effectuer une étude complète de l'action de l'alcool propargylique.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) W. Machu et V. K. Gouda, *Werkst u. Korrosion*, 13, 1962, p. 745.
(2) T. Murakawa et N. Hackerman, *Corrosion Science*, 4, 1964, p. 387 à 396.
(3) Ayazyan, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 100, 1955, p. 473.
(4) V. V. Losev, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 88, 1953, p. 499.
(5) Frumkin, *Z. Elektrochem.*, 59, 1955, p. 807.
(6) David G. Grahame, *J. Electrochem. Soc.*, 99, nº 12, 1952, p. 371 C.

(Laboratoire de Génie chimique de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en solution et précipitation des carbures d'uranium.* Note (*) de M. **François Giraud-Héraud**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les carbures formés au cours de la coulée de l'uranium et de ses alliages sont remis en solution au chauffage à température élevée. Après un refroidissement rapide à partir du liquide ou du domaine L + UC, ils réapparaissent sous forme de dendrites ou de fins précipités orientés par rapport à la solution solide.

La solubilité du carbone dans l'uranium α est très faible ([1]) et dans le métal ou les alliages à l'état coulé les carbures se présentent sous forme de grosses inclusions polygonales d'une dizaine de microns, facilement identifiables.

Mais la cinétique de formation de ces carbures est fonction de la vitesse de refroidissement de l'alliage et de son état initial. Les observations que nous avons faites nous ont permis de préciser ce phénomène.



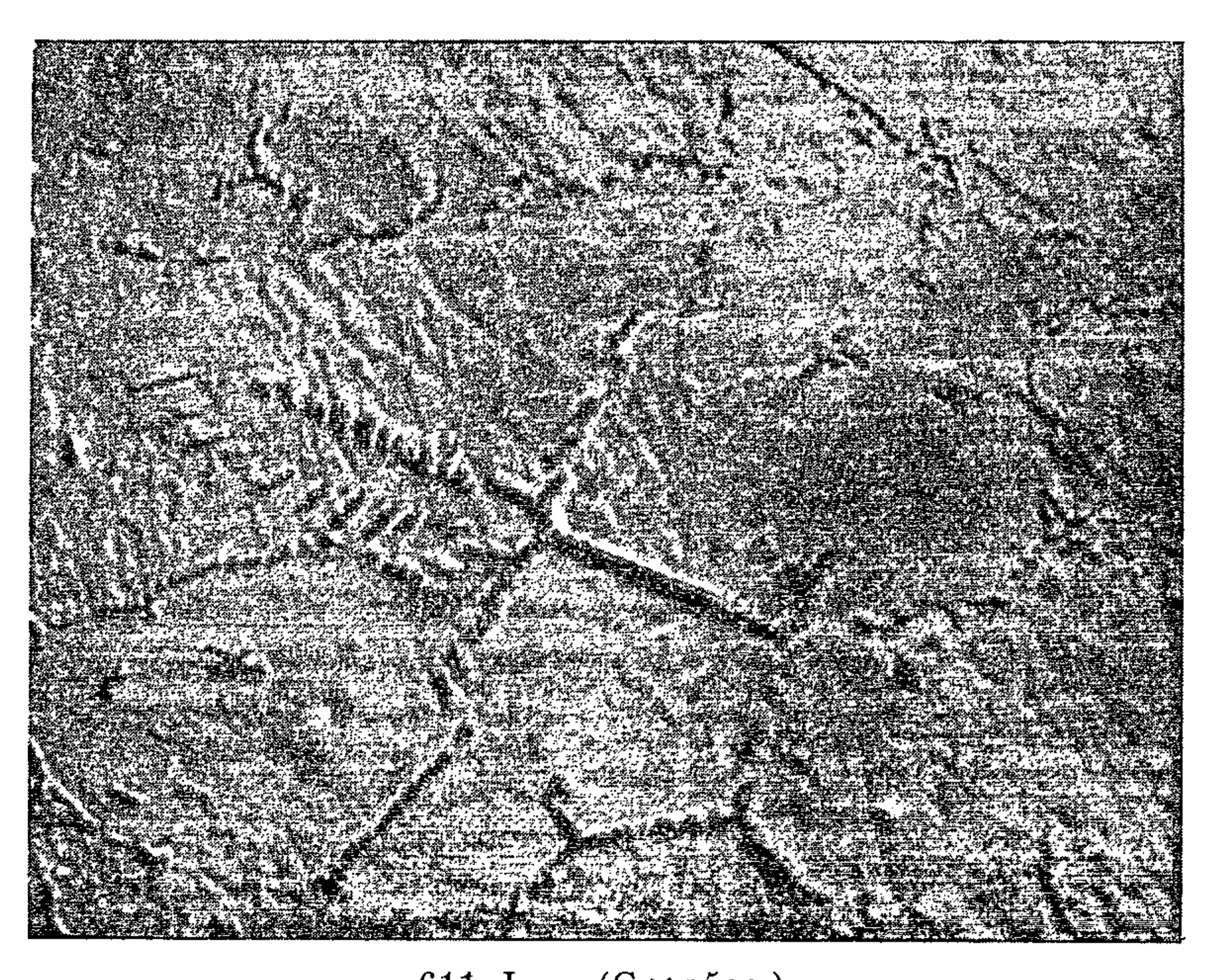
612.I (G × 1500.)

Fig. 1. — Inclusions de carbure d'uranium de la zone non transformée (état initial).

Des plaquettes d'uranium non allié et d'alliages à 0,5, 1 et 2 % de molybdène relativement chargés en carbone (500 à 600.10^{-6}) ont été fondues localement sous vide pendant quelques secondes, par bombardement électronique. Les examens micrographiques font apparaître dans ces conditions trois types de carbures :

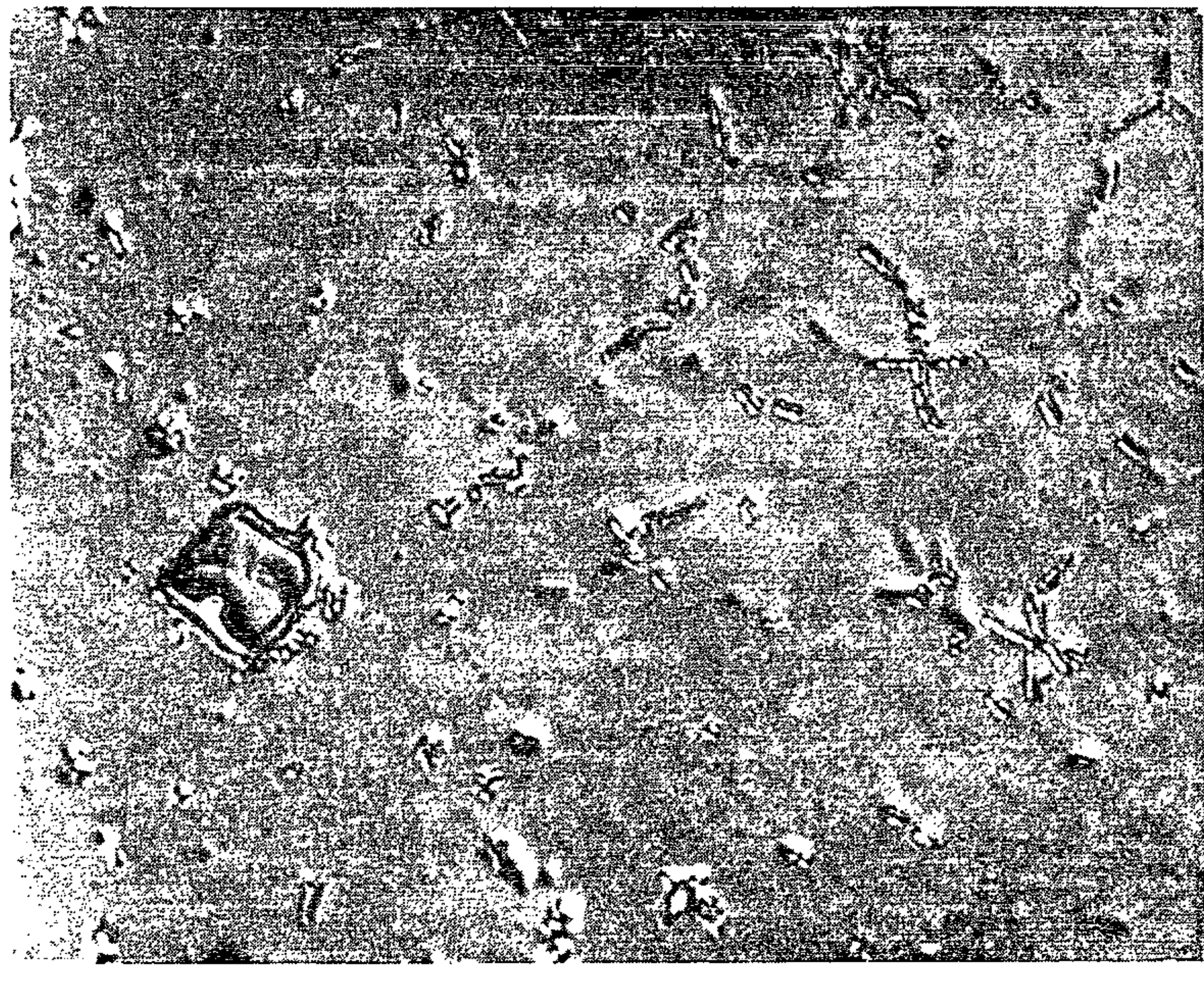
— dans la zone non transformée, en bordure de la plaquette, on observe les grosses inclusions réparties au hasard dans la matrice comme dans l'état initial (*fig.* 1);

— dans la zone fondue, refroidie très rapidement (plusieurs milliers de degrés par minute), apparaissent des inclusions dendritiques (*fig.* 2) dont la finesse et la dispersion dépendent de la vitesse de refroidissement. Ces dendrites se sont formées au cours de la solidification du liquide dans lequel les carbures initiaux sont entrés en solution.



611.I (G × 1500.)

Fig. 2. — Inclusions dendritiques de carbure d'uranium dans la zone fondue.

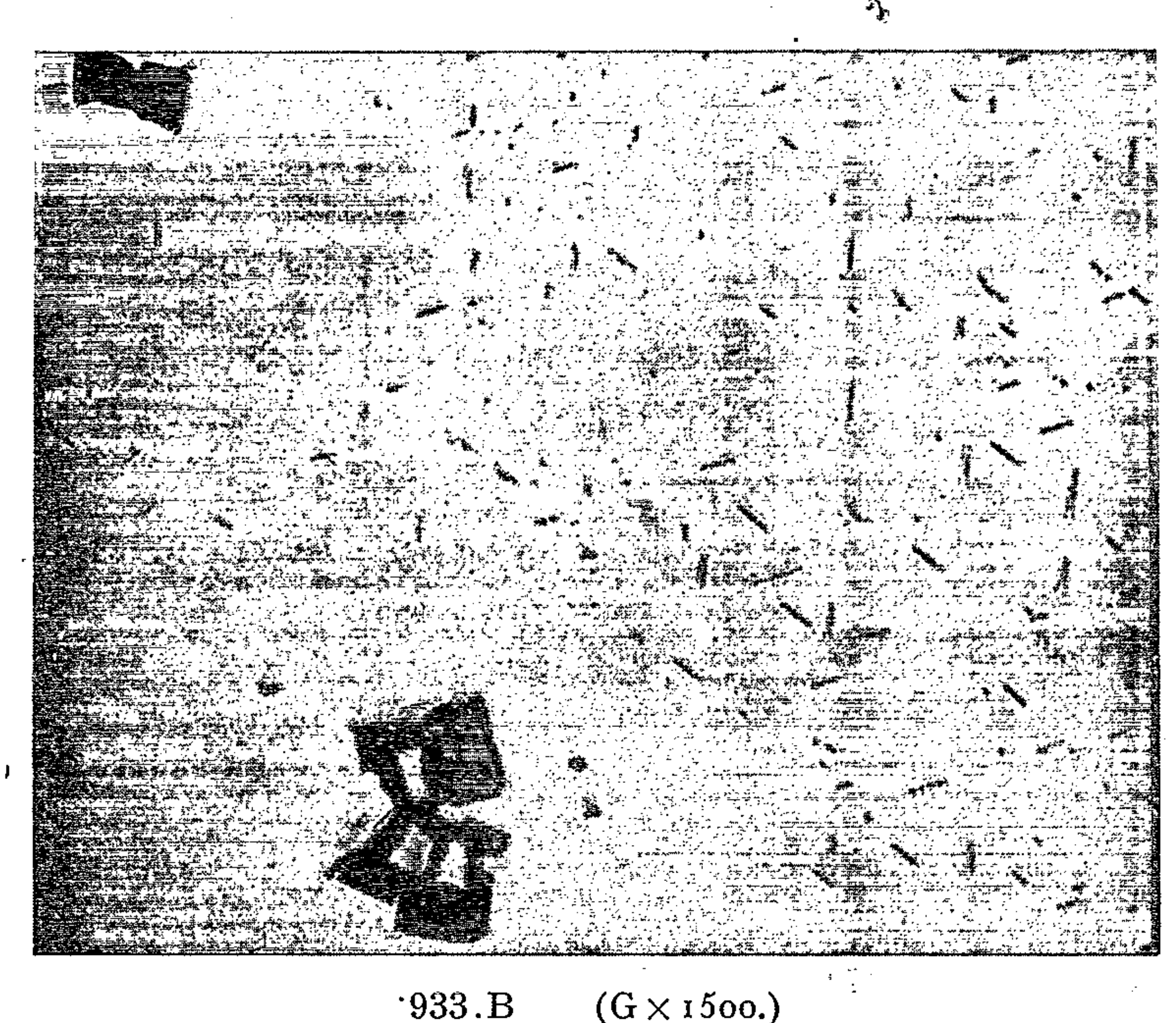


622.I (G × 1500.)

Fig. 3. — Inclusions de carbure d'uranium à la limite de la zone fondue.

Entre ces deux cas extrêmes, correspondant l'un à des vitesses élevées, l'autre à des vitesses faibles toutes les formes intermédiaires peuvent être observées selon qu'on favorise plus ou moins l'approche de l'équilibre (*fig.* 3).

Au voisinage immédiat de la zone fondue où le métal a été porté dans le domaine L + UC, apparaissent de fines plaquettes orientées, de 1 μ de longueur environ, coexistant avec les carbures initiaux (*fig.* 4). Ces derniers sont entrés totalement ou partiellement en solution et, au cours du refroidissement, ont précipité à nouveau suivant des plans privilégiés de l'uranium.



933.B (G × 1500.)

Fig. 4. — Inclusions et précipités orientés de carbure d'uranium dans le métal proche de la zone fondue.

On peut noter, autour des gros carbures partiellement dissous, la présence de zones libres de précipités orientés. Ces auréoles peuvent être attribuées à un appauvrissement local du liquide au cours du refroidissement. En effet, compte tenu de la rapidité du phénomène, il ne peut y avoir homogénéisation des concentrations. Il y a donc apparition de ces zones dénudées où la teneur en carbone est trop faible pour qu'il y ait précipitation dans la phase solide.

Ces diverses interprétations sont en accord avec le diagramme U-C (*fig.* 5) si l'on tient compte du fait que la diffusion reste limitée et que les phénomènes observés correspondent à des états hors d'équilibre.

L'identification de ces constituants hors solution a été faite par microdiffraction. Quelles que soient leur forme et la zone où ils ont été observés, les diagrammes obtenus ont montré qu'il s'agissait du carbure UC de structure cubique à faces centrées et de paramètre $a = 4{,}96$ Å. Les coupes

de type (101), (102), (103) en particulier permettent d'éliminer toute ambiguïté sur la structure et il ne peut y avoir confusion avec d'autres types d'inclusions de l'uranium (UAl_2, UFe_2, etc.) dont les paramètres sont très différents.

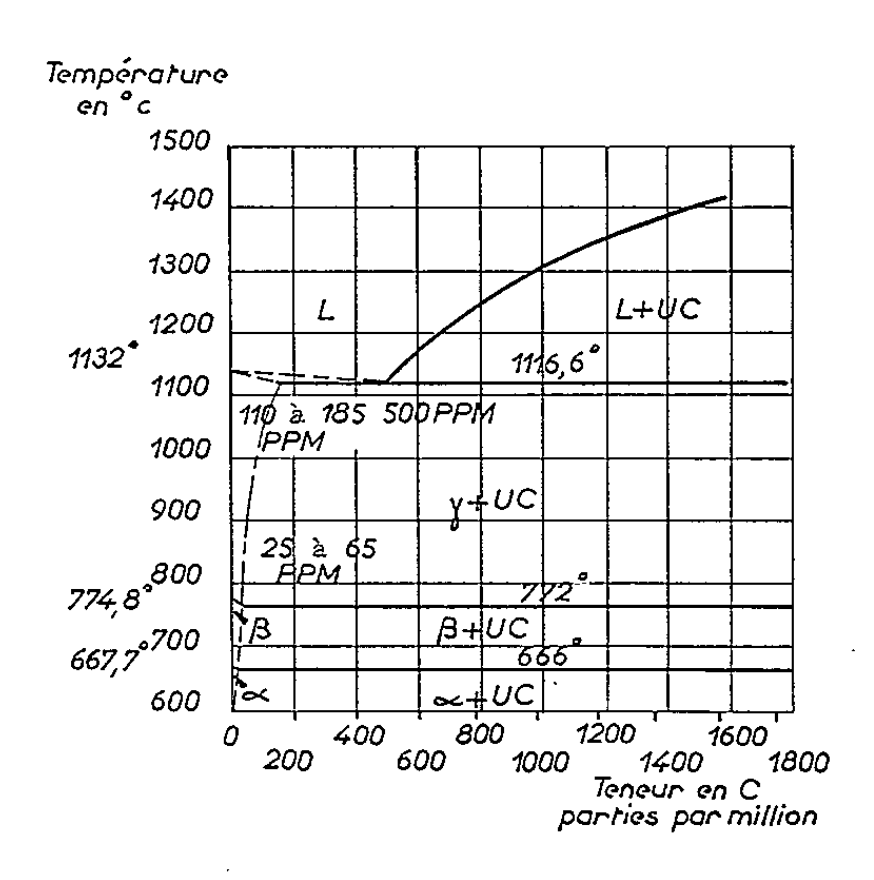


Fig. 5. — Diagramme uranium-carbone ([1]).

Ces résultats, relatifs à la formation des carbures dans des alliages d'uranium relativement chargés en carbone, devront être complétés par l'étude des alliages à teneur intermédiaire. Mais ils montrent déjà la possibilité de modifier la dimension et la dispersion des carbures grâce à des refroidissements contrôlés. Il restera alors à déterminer l'influence de cette dispersion sur les caractéristiques mécaniques des alliages étudiés.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

([1]) B. Blumenthal, *J. des Matériaux nucléaires*, 1, 1960, p. 196.

(*Laboratoires de la Société industrielle de Combustible nucléaire, Veurey, Isère.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur le système binaire uranium-monocarbure d'uranium.* Note (*) de MM. **Philippe Guinet**, **Henri Vaugoyeau** et **Pierre L. Blum**, présentée par M. Louis Néel.

Le liquidus du système uranium-monocarbure d'uranium a été déterminé par la méthode de saturation, le solidus par mise en équilibre du liquide et du solide et la température eutectique par analyse thermique différentielle. Le diagramme est du type simple à eutectique déporté du côté de l'uranium et présente un domaine d'existence du monocarbure sous-stœchiométrique dont la teneur minimale en carbone est de 4,36 % pour une température de 2150°C.

Bien qu'assez nombreuses, les publications relatives au système uranium-monocarbure d'uranium présentent un caractère relativement fragmentaire [(1), (2), (3)]. Pour l'établissement de ce diagramme, nous avons fait appel à une méthode de saturation déjà utilisée pour l'étude du système U-UO_2 (4). Contrairement à ce qu'on observe dans ce dernier cas, les lingots d'uranium après refroidissement retiennent pratiquement la totalité du monocarbure dissous à haute température. Ce monocarbure

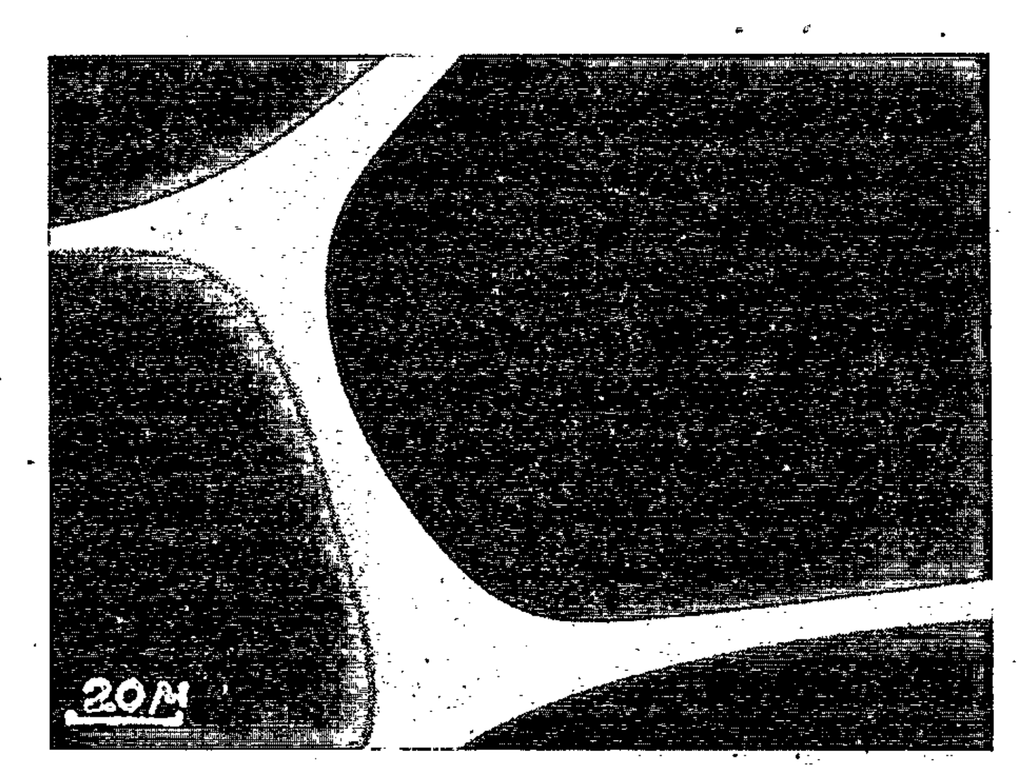


Fig. 1.

précipite sous une forme dendritique facile à distinguer du monocarbure d'uranium constituant le creuset. Toute possibilité de confusion avec le carbure du creuset étant ainsi exclue, il a été possible de déterminer la courbe liquidus du système U-UC à l'aide d'une série de maintiens isothermes à dix températures échelonnées entre 1500 et 2 400°C.

Le dispositif expérimental utilisé pour les essais est identique à celui qui a été décrit précédemment (4). Les creusets sont munis de couvercles, également en monocarbure d'uranium, portant un trou central à travers lequel on effectue les visées de pyrométrie optique. A chacune des températures choisies correspond une concentration d'équilibre du liquide qui

a été déterminée grâce à une série de maintiens de durées croissantes jusqu'à obtention d'un rapport UC/U constant dans le lingot. Les rapports UC/U ont été établis par le dosage du carbone dans le lingot entier.

La courbe solidus, à l'exception de la branche horizontale correspondant à la solidification eutectique, a été déterminée également par une méthode d'équilibre liquide-solide.

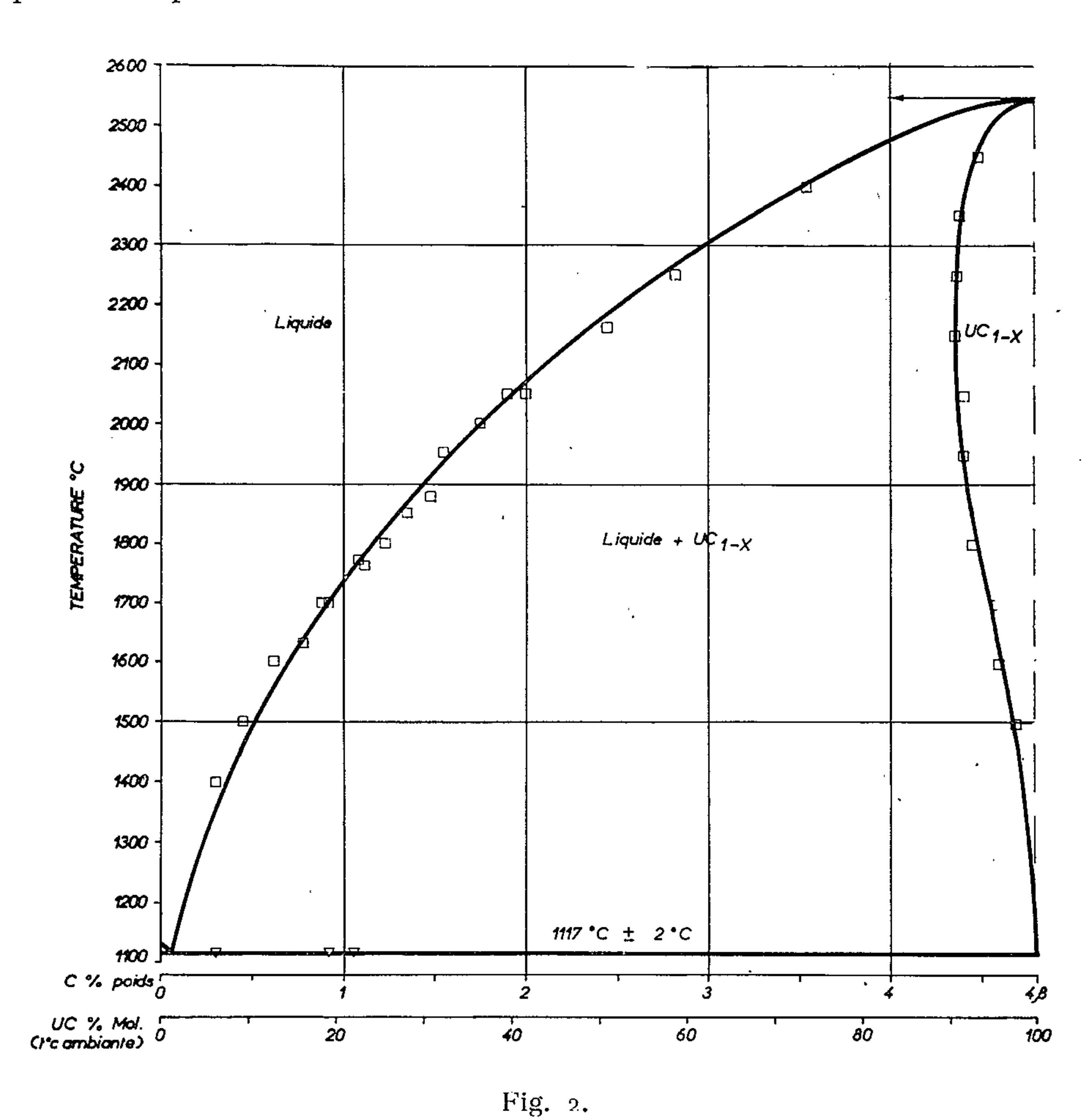


Fig. 2.

Trois techniques différentes ont été utilisées :

1° Mise en équilibre isotherme d'un creuset en monocarbure contenant de l'uranium, suivie de prélèvements d'échantillons de la paroi interne du creuset en contact avec le liquide.

2° Maintien isotherme dans un bain d'uranium liquide, puis récupération d'une plaquette de carbure initialement à 5 % de carbone.

3° Traitement isotherme d'alliages UC/U préalablement obtenus par fusion à l'arc.

Dans les trois cas, on opère un refroidissement très rapide en coupant l'alimentation du générateur de chauffage à haute fréquence.

L'examen micrographique des échantillons traités révèle, noyés dans une matrice d'uranium, des grains de monocarbure renfermant une dispersion très fine de globules d'uranium provenant de la décomposition au refroidissement du solide en équilibre avec le liquide à la température de maintien (*fig.* 1). Ces grains peuvent être isolés facilement de la matrice métallique par hydruration [5], et leur teneur en carbone déterminée par combustion. La présence d'oxygène dissous dans le monocarbure, de même que la précipitation au refroidissement d'une phase carbure à partir du liquide doivent être prises en considération. Nous avons vérifié que les corrections sur les valeurs mesurées qui en résultent restent négligeables.

La température de solidification de l'eutectique U/UC a été obtenue par analyse thermique différentielle selon une technique déjà décrite [4]. La valeur mesurée est très proche de celle publiée par Blumenthal [1], soit 1117 ± 2°C.

L'ensemble des résultats est porté sur la figure 2. Le liquidus est une courbe continue, dont l'extrapolation au-delà de 2 400°C coupe l'ordonnée relative au monocarbure stœchiométrique à environ 2 550°C, température actuellement admise pour le point de fusion de UC.

Le solidus est une courbe continue limitant un domaine d'existence du monocarbure sous-stœchiométrique UC_{1-x}, lacunaire en atomes de carbone [3]. La valeur minimale de la teneur en carbone, 4,36 % en poids, est atteinte à environ 2150°C, le solide ayant en ce point la formule $UC_{0,91}$. Pour les températures inférieures à 1500°C, l'extrapolation du solidus rejoint d'une manière régulière la composition stœchiométrique à la température eutectique.

Liquidus et solidus ont une tangente commune horizontale à la composition 4,8 % en carbone, imposée par le caractère de composé défini du monocarbure. La considération des rayons de courbure en ce point suggère que le monocarbure liquide subit une dissociation appréciable en ses éléments [6].

(*) Séance du 12 juillet 1965.

[1] B. Blumenthal, *J. Nucl. Mat.*, 2, n° 3, 1960, p. 197.
[2] S. N. Buckley, *A. E. R. E.*, R. 3872.
[3] A. Accary et P. Magnier, *Symposium on carbides in nuclear energy*, Harwell, 1963.
[4] P. L. Blum, P. Guinet et H. Vaugoyeau, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3401.
[5] G. Baudin, J. Besson, P. L. Blum et J. Chevallier, *J. Nucl. Mat.*, 10, n° 3, 1963, p. 173.
[6] M. Génot et R. Hagège, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1836.

(*Section de Métallurgie du Centre d'Études nucléaires de Grenoble,*
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Détermination de la microstructure des poly (diméthyl-2.3 butadiène-1.3) par spectrographie infrarouge.* Note (*) de MM. **François Assioma**, **Jean Marchal** et **François Schue**, transmise par M. Georges Champetier.

Avec l'aide des analyses de la microstructure de divers poly (diméthyl-2.3 butadiène-1.3) par R. M. N., nous avons déterminé les fréquences du spectre infrarouge correspondant à la déformation symétrique des groupes méthyl pour les trois modes d'addition du monomère, en 1.4 *cis*, 1.4 *trans* et 1.2. Cette étude est à la base d'une méthode de détermination de la microstructure de ce type de polymères.

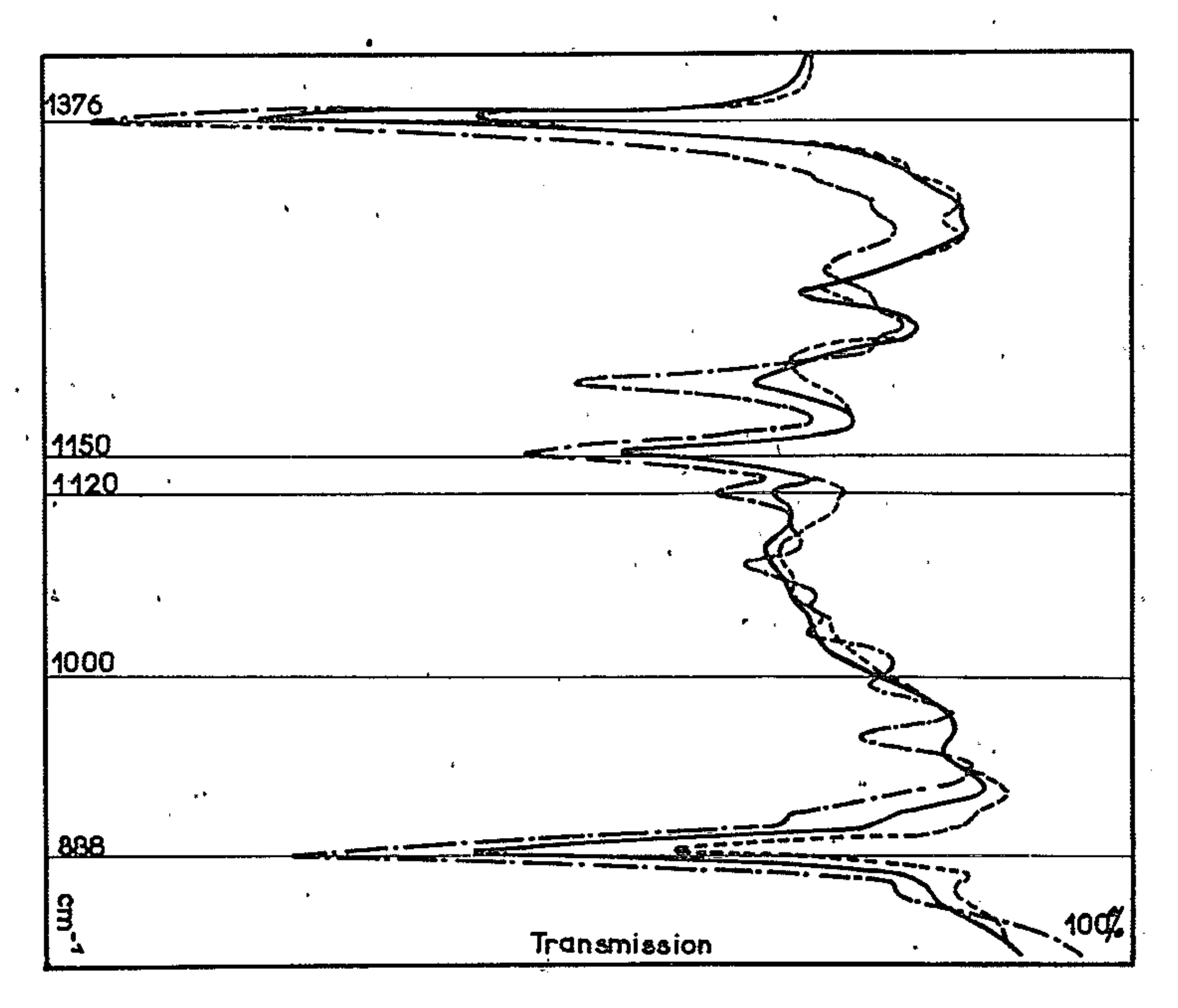
La détermination de la microstructure des divers poly (diméthyl-2.3 butadiène-1.3) (PDMB) par spectrographie infrarouge a fait l'objet de quelques travaux. L'estimation de la proportion d'additions 1.2 à partir de la bande d'absorption à 888 cm^{-1} attribuée à la déformation hors du plan des hydrogènes méthylidéniques du groupe isopropényl est satisfaisante car les contributions des additions 1.4 sont négligeables. Spasskova et Chia-Pai Ch'ju [1] ont calculé l'absorptivité molaire de l'addition 1.2 à 888 cm^{-1} à partir du monomère et d'oléfines analogues. Leur valeur (215 l/mole.cm) est très proche de celle(210 l/mole.cm) que nous avons déterminée directement sur des PDMB dont la teneur en addition 1.2 était déterminée au préalable par R. M. N.

La détermination des teneurs en additions 1.4 *cis* et 1.4 *trans* est plus difficile. L'effet de l'isomérie *cis-trans*, déjà atténué dans le cas des polyisoprènes par la substitution d'un hydrogène par un groupe méthyl sur les doubles liaisons dans la chaîne, est encore moindre dans le cas des PDMB.

Par analogie avec ce qu'il avait antérieurement proposé pour les polyisoprènes, Binder [2] a utilisé les absorptions aux fréquences 1122 et 1150 cm^{-1} pour doser les formes *cis* et *trans*. Nos expériences ont montré que cette méthode est en défaut pour plusieurs raisons. Tout d'abord ces pics sont inclus dans un massif d'absorption complexe qui rend délicate toute mesure quantitative (*voir* la figure). Ensuite, l'attribution de ces deux bandes à des déformations dans le plan des liaisons C—CH_3 est incertaine. On sait que dans les polyisoprènes, la présence de l'addition 3.4 (correspondant à l'addition 1.2 des PDMB) perturbe ces deux fréquences en les rapprochant de 1140 cm^{-1} au fur et à mesure que la teneur en 3.4 augmente. Or, ce phénomène, attribué par Kossler et Vodhenal [3] à l'encadrement d'unités 1.4 par des unités 3.4, n'apparaît pas dans les PDMB. Par contre, nous avons trouvé qu'il y a absorption simultanée à 1122 et 1150 cm^{-1} pour des PDMB à enchaînement régulier exclusivement 1.4 *cis* ou 1.4 *trans* préparés selon les méthodes de Teh Fu Yen [[4], [5]], polymères où l'absence de l'un ou l'autre de ces modes d'addition a été vérifiée au préalable par R. M. N.

Nous avons alors étudié de plus près, vers 1375 cm^{-1}, les absorptions dues aux déformations symétriques des groupes méthyl $\delta_S CH_3$ dont les fréquences dépendent de l'environnement chimique. On sait déjà qu'en utilisant cette variation de fréquence remarquée par Binder (6) pour les polyisoprènes, Ciampelli, Morero et Cambini (7) ont réussi à mettre au point la méthode d'analyse infrarouge de la microstructure de ces polymères donnant actuellement les meilleurs résultats.

Disposant de PDMB à enchaînement régulier entièrement 1.4 *cis* ou 1.4 *trans*, nous avons pu déterminer les fréquences $\delta_S CH_3$ relatives à



Spectres de deux poly (diméthyl-2.3 butadiène-1.3).
50 % 1.2 { — · — Film sur KBr;
{ ——— Solution dans CCl_4.
10 % 1.2 - - - - - Film sur KBr.

ces deux modes d'addition, soit 1381 et 1372 cm^{-1}. Nous avons ensuite déterminé les absorptions molaires des deux types d'additions à chacune de ces deux fréquences, données qui sont indispensables pour tenir compte du recouvrement partiel des deux bandes d'absorption. Toutes ces mesures ont été faites sur un spectromètre Perkin-Elmer 125 à réseaux. Les polymères étaient étudiés en solution dans CCl_4 à des concentrations voisines de 0,3 % en utilisant des cellules de 5 mm d'épaisseur à fenêtres de KBr et un expanseur d'échelle des fréquences.

Le maximum d'absorption correspondant à ce mode de vibration dans l'addition 1.2 est situé à 1376 cm^{-1} comme pour l'addition 3.4 équivalente dans le polyisoprène. La préparation d'un PDMB entièrement 1.2 n'étant pas encore connue, les absorptivités molaires pour ce mode d'addition aux deux fréquences 1381 et 1372 cm^{-1} ont dû être déterminées

en utilisant une série d'échantillons à teneur variable en 1.2 dont les teneurs en motifs 1.4 *cis* et 1.4 *trans* avaient été déterminées par R. M. N. [8].

Dans le tableau I, nous avons rassemblé les valeurs des absorptivités exprimées en litres par mole.cm à 1372 et 1381 cm^{-1} pour les trois types d'addition.

TABLEAU I.

Additions.	1381 cm^{-1}.	1372 cm^{-1}.	888 cm^{-1}.
1.4 *cis*	22	4	–
1.4 *trans*	7	34	–
1.2	27	37	210

Nous pouvons alors analyser complètement la microstructure des PDMB en procédant comme suit :

1° A partir de l'absorbance à 888 cm^{-1} qui est propre à l'addition 1.2, nous calculons la teneur en additions 1.2 par application directe de la loi de Lambert-Beer dans l'hypothèse d'un corps pur :

$$C_{1.2} = \frac{D_{888}}{\varepsilon_{888}^{1.2} e},$$

$C_{1.2}$, concentration en additions 1.2 (en mole/l);
D_{888}, absorbance mesurée à 888 cm^{-1};
$\varepsilon_{888}^{1.2}$, absorptivité molaire de l'addition 1.2 à 888 cm^{-1};
e, épaisseur de la cellule (en cm).

2° Pour déterminer les concentrations en additions 1.4 *cis* et 1.4 *trans*, il faut d'abord déduire les contributions de la forme 1.2 à 1372 et 1381 cm^{-1} pour obtenir des absorbances corrigées D_{1372}^{*} et D_{1381}^{*}. Il reste alors à résoudre un système de deux équations à deux inconnues $C_{1.4\,cis}$ et $C_{1.4\,trans}$:

$$D_{1372}^{*} = \varepsilon_{1372}^{cis} C_{1.4\,cis} + \varepsilon_{1372}^{trans} C_{1.4\,trans},$$
$$D_{1381}^{*} = \varepsilon_{1381}^{cis} C_{1.4\,cis} + \varepsilon_{1381}^{trans} C_{1.4\,trans}.$$

La validité de la méthode apparaît sur le tableau II où sont comparés ces résultats à ceux de la R. M. N. appliquée à une même série d'échantillons.

TABLEAU II.

	% 1.2.		% 1.4 *cis*.		% 1.4 *trans*.	
Polymères.	R.M.N.	Infrarouge.	R.M.N.	Infrarouge.	R.M.N.	Infrarouge.
1	13	14	ε	6	87	79
2	12	13	10	15	78	77
3	8	7	5	17	85	75
4	38	38	24	21	37	45
5	11	11	ε	3	89	83
6	36	37	24	22	40	37

1, 2, 3, 4, 5 : PDMB obtenus par action du lithium sur le monomère en solution dans le pentane.

6 : PDMB obtenu par action du sodium sur le monomère en solution dans le pentane.

Notons que si l'analyse par R. M. N. donne facilement la proportion de 1.4 total, le partage en additions 1.4 *cis* et 1.4 *trans* est peu précis quand l'un de ces modes d'addition est faiblement représenté : dans CCl_4, les pics ne sont séparés que par $0,09.10^{-6}$ à 60 MHz. Cette imprécision se répercute sur la détermination des absorptivités molaires de l'addition 1.2 que nous avons dû faire à 1381 et 1372 cm^{-1}.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) A. I. SPASSKOVA, CHIA-PAI CH'JU, *Zhur. Prikl. Khim.*, 35, 1962, p. 2786.
(2) J. L. BINDER, *Rubber Chem. Technol.*, 1, 1962, p. 57.
(3) I. KOSSLER et J. VODHENAL, *J. Polymer Sc.*, B, (8), 1, 1963, p. 415.
(4) TEH FU YEN, *J. Polymer Sc.*, 35, 1959, p. 533.
(5) TEH FU YEN, *Ibid.*, 39, 1959, p. 272.
(6) J. L. BINDER, *J. Polymer Sc.*, 1, 1963, p. 37.
(7) F. CHIAMPELLI, D. MORERO et M. CAMBINI, *Makromol. Chem.*, 61, 1963, p. 250.
(8) F. SCHUE et J. P. DOLE-ROBBE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 975.

(F. A. et J. M. : *Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg*
F. S. : et *Laboratoire de Recherches organiques appliquées, Institut de Chimie, 2, rue Goethe, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude morphologique en solution de quelques polyméthacrylonitriles préparés par voie anionique en phase homogène.* Note (*) de MM. **Jean Herz**, **Jean-Claude Galin**, **Paul Rempp** et **Jacques Parrod**, transmise par M. Georges Champetier.

La polymérisation du méthacrylonitrile par voie anionique en phase homogène conduit à la formation de chaînes macromoléculaires linéaires, dépourvues de séquences de doubles liaisons conjuguées, et dont la masse moléculaire peut atteindre 300 000 et plus.

Dans une Note précédente [1] nous avons exposé quelques données morphologiques concernant des polyacrylonitriles préparés par voie anionique en phase homogène. Les valeurs de la viscosité intrinsèque et du rayon de giration de ces produits étaient anormalement faibles, eu égard à leurs masses moléculaires déterminées par diffusion de lumière. Pour interpréter ces résultats, nous avons été amenés à admettre que la chaîne macromoléculaire de ces polyacrylonitriles est très fortement ramifiée. La réaction de transfert au polymère, au niveau de l'atome d'hydrogène tertiaire, constitue l'un des mécanismes probables de formation des ramifications. S'il en est ainsi, le méthacrylonitrile, polymérisé dans des conditions identiques, devrait donner un produit linéaire, puisque ce dernier ne présente pas d'atomes d'hydrogène tertiaire. C'est ce que nous avons cherché à établir.

Nous avons effectué la polymérisation sous atmosphère inerte, à — 70°C, en solution dans un mélange de tétrahydrofuranne (THF) et de diméthylformamide (DMF) (2 : 5 en volumes). Le milieu est ensuite acidifié par l'acide chlorhydrique, puis le polymère est précipité dans le méthanol, lavé et enfin séché sous vide.

Les masses moléculaires ont été déterminées par diffusion de la lumière dans le DMF, à température ordinaire (dn/dc = 0,088 pour λ = 5 460 Å), et les viscosités intrinsèques mesurées à 29,2°C, dans le même solvant.

Les principales données numériques obtenues sont consignées dans le tableau suivant :

Produits.	Promoteurs.	Durées en heures.	Rendements (%).	$\overline{M}_w$.	$\sqrt{\overline{\rho^2}}$ (Å).	[η] ($cm^3.g^{-1}$).	K' coefficient de Huggins.
D 11.....	Diphénylméthyl Na	0,17	13,7	16 600	<250 ([a])	26,1	0,40
D 12.....	»	0,75	51,3	69 900	<250 ([a])	60,2	0,33
D 13.....	»	2	70,7	277 000	360	135,3	0,38
D 14.....	»	2,5	100	346 000	500	143,2	0,33
F 1.....	Fluorényllithium	1,66	100	167 000	350	97,5	0,34

[M], 1,5 mol.l^{-1}.

([a]) La variation angulaire de l'intensité diffusée, trop faible, ne permet pas la détermination de la valeur exacte du rayon de giration.

A ces résultats nous ajouterons quelques compléments et commentaires :

1° En phase homogène, la polymérisation anionique du méthacrylonitrile, effectuée à basse température, conduit aisément à des rendements quantitatifs. Les polymères obtenus sont blancs; cela signifie que la réaction bien connue de cyclisation avec participation des groupements nitrile en milieu basique (2) est pratiquement inexistante à basse température, surtout si l'on prend soin d'acidifier la solution avant de procéder à la précipitation des polymères. L'examen du spectre infrarouge des échantillons confirme cette absence, car on ne décèle aucune absorption aux fréquences de 1 550, 1 285 et 1 240 cm^{-1}, caractéristiques de la cyclisation (2). La bande qu'on relève à 1 665 cm^{-1} a été attribuée par Overberger (3) à des séquences de doubles liaisons C=N conjuguées, mais elle est plus vraisemblablement due à des groupements amide résultant de l'hydrolyse acide de fonctions nitrile, comme le suppose Beaman (4).

2° Les masses moléculaires, déterminées par diffusion de la lumière, couvrent un assez large domaine (de 10 000 à 350 000) et sont systématiquement très supérieures (2 à 6 fois) aux masses théoriques qu'on peut calculer à partir des concentrations respectives en monomère et promoteur cela en supposant qu'il n'y ait ni réaction de transfert, ni réaction de terminaison. Il semble donc que le promoteur ne soit pas entièrement consommé au cours de la phase d'amorçage de la polymérisation. Par ailleurs, la possibilité d'obtenir des masses moléculaires élevées (les données de la littérature ne font état que de masses ne dépassant pas 100 000) exclut les réactions de transfert d'ion hydrure au monomère, qui ont été observées au cours de la polymérisation amorcée par le potassium dans l'ammoniac liquide à — 75°C (5).

3° Les valeurs de la viscosité intrinsèque, du coefficient de Huggins et du rayon de giration de nos échantillons sont parfaitement compatibles avec leurs masses moléculaires. A partir des valeurs obtenues de $[\eta]$ et de $\overline{M}_w$ nous avons établi la loi de viscosité, en solution dans le diméthylformamide :

$$[\eta]_{29,2^\circ C} = 8,58.10^{-2}.\overline{M}_w^{0,585}.$$

Cette relation est sensiblement différente de celle utilisée par Overberger et Pearce (3), établie pour des polyméthacrylonitriles

$$[\eta]_{DMF\ 29,2^\circ C} = 3,06.10^{-1}.\overline{M}_n^{0,503},$$

préparés par voie radicalaire; mais les valeurs des masses moléculaires résultent ici de mesures osmométriques et sont donc des moyennes numérales. Les deux lois de viscosité sont cependant compatibles. Si l'on calcule $\overline{M}_n$ à partir des valeurs expérimentales de $[\eta]$, nous sommes conduits à admettre des rapports de polydispersité M_w/M_n compris entre 1,5 et 2,5 pour tous nos échantillons.

Par ailleurs, le diméthylformamide ne constitue pas, à température ordinaire, un solvant θ du polyméthacrylonitrile comme l'admettent Kurata et Stockmayer ([6]). Les deuxièmes coefficients du viriel calculés à partir de nos résultats de diffusion de la lumière, sont nettement différents de zéro (de l'ordre de 10^{-3}), quelle que soit la masse du polymère considéré.

De l'ensemble de ces résultats, il ressort que la polymérisation anionique du méthacrylonitrile en milieu DMF-THF à —70°C, conduit à des chaînes sinon de structure linéaire, du moins très faiblement ramifiées.

Les polyacrylonitriles préparés dans les mêmes conditions présentent un comportement en solution totalement différent, et dans certains cas, leurs viscosités sont très faibles et leurs rayons de giration demeurent inférieurs à 250 Å, même pour des masses moléculaires de l'ordre du million ([1]).

La réaction de transfert au polymère qui permet de rendre compte de la structure très ramifiée du polyacrylonitrile semble donc s'effectuer pour une large part, au niveau de l'atome d'hydrogène tertiaire. Il est cependant impossible d'exclure toute réaction de greffage par attaque de groupements nitrile par un site carbanionique extérieur à la chaîne, mais il est raisonnable de supposer que ce processus, d'ailleurs peu favorisé du point de vue stérique, n'intervient qu'accidentellement au cours de la polymérisation.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

([1]) J. Parrod, P. Rempp, J. Rosset et J.-C. Galin, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1651.
([2]) A. Blumstein et P. Rempp, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 1018.
([3]) C. G. Overberger, E. M. Pearce et N. Mayes *J. Polymer Sc.*, 34, 1959, p. 109.
([4]) R. G. Beaman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3115.
([5]) C. G. Overberger, H. Yuki et N. Ukakawa, *J. Polymer Sc.*, 45, 1960, p. 127.
([6]) M. Kurata et W. H. Stockmayer, *Adv. Polymer Sc.*, 3, 1963, p. 197.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de l'oxazolidine et de quelques dérivés.* Note (*) de M. **Pierre A. Laurent**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'oxazolidine simple est relativement facile à préparer à partir du formaldéhyde et de l'éthanolamine. Des traces d'eau favorisent sa polymérisation en un trimère. Les dérivés N-acétyle, N-propionyle et N-benzoyle sont des liquides distillables. Les dérivés provenant de l'action de l'isocyanate de phényle, de l'isocyanate de naphtyle ou de l'isothiocyanate de phényle sont des composés cristallisés ayant un point de fusion net.

L'oxazolidine simple entrevue par Paquim [1] n'avait pas encore été isolée malgré de nombreux travaux sur les oxazolidines substituées.

Nous avons pu préparer ce composé après avoir situé les deux difficultés majeures qui rendaient sa préparation un peu délicate.

1° L'oxazolidine se polymérise facilement et cette polymérisation est facilitée par la présence d'eau.

OH NH2 —H CHO→ OH NH CH2OH —$-H_2O$→ O N OH

O NH ⇌ [OH N=CH2] ⇌ N N N HO OH

(I) (II) (III)

2° Cette polymérisation est très exothermique et une fois commencée elle devient très difficile à contrôler : la chaleur dégagée lors de la réaction étant de plus en plus difficile à éliminer par suite de la viscosité du produit formé [2].

La préparation est très simple. Une molécule par gramme d'éthanolamine est additionnée de 1,1 mol/g de « paraformaldéhyde » $(HCHO)_n$.

La N-méthylol-éthanolamine ainsi formée est « distillée » sous vide dans un appareil comportant une longue colonne Vigreux (1,40 m au moins), un réfrigérant glacé et un séparateur de Delaby et Charonnat. La rentrée d'air est protégée par un tube à chlorure de calcium.

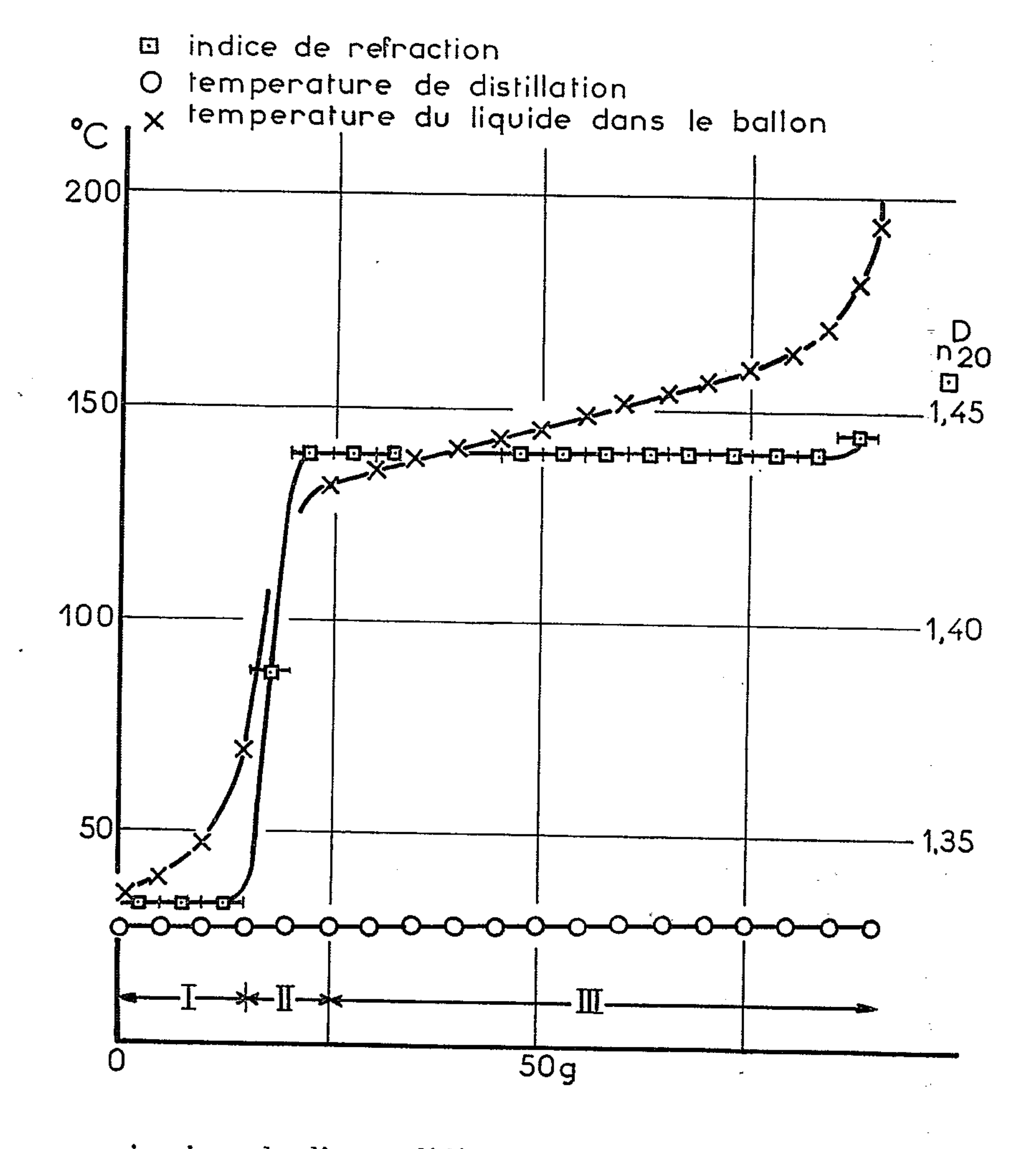
La courbe ci-après (1 mole de méthylol) donne les caractéristiques de la distillation. Elle permet en particulier de voir qu'il ne s'agit pas d'une rectification de l'oxazolidine simple mais de la dépolymérisation d'un polymère qui s'est formé après élimination de l'eau.

La région I correspond à l'élimination de l'eau. La région II a des mélanges d'eau et d'oxazolidine et la région III à celle de l'oxazolidine. Dans la

région II on observe toujours une ébullition du mélange dû au dégagement de chaleur produit par la polymérisation catalysée par l'eau.

Les réactions qui se suivent peuvent être écrites (*voir* schéma).

La transformation I → II se fait lentement à froid alors que la transformation II → III est rapide, elle est réversible et il est facile de retourner au monomère. La réaction II → III est fortement exothermique. Le rendement dépasse 90 %.



La constitution de l'oxazolidine a été déterminée par spectre infrarouge. On y trouve les bandes correspondant au noyau oxazolidine ([3]), à NH associés et l'on n'y trouve pas les bandes correspondant à OH et C=N.

L'oxazolidine présente une dépression de la réfraction moléculaire égale à — 0,8. La comparaison de ce nombre avec ceux qui ont été obtenus pour des oxazolidines substituées ([4]) vient confirmer les arguments en faveur de la forme oxazolidine et sont en opposition avec la forme imino alcool.

				Réf. mol.			Poids moléculaire	
	n.	*d*.	É ou F (°C).	théo-rique.	expéri-mentale.	Dépression.	théo-rique.	trouvé.
(cycle oxazolidine : O, N) N—H (I)	1.440 /20°	1,063/20°	$20/_{20}$	19.1	18.3	—0,8	73	75 (benzène)
$-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-CH_3$	1.4700/20°	1.141/20°	$115/_{20}$ $230/_{760}$	28,30	28,30	—0,4	115	112 (eau)
$-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-C_2H_5$	1.4695/25°	1,096/25°	$130/_{25}$	33,20	32,80	—0,4	129	130 (benzène)
$-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-C_6H_5$	1.5675/25°	1,190/25°	$145\text{-}150/_{0,7}$	48,17	48,60	+0,5	-	-
$-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-NH-C_6H_5$	-	-	F 141	-	-	-	-	-
$-\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}-NH-C_{10}H_7$	-	-	F 172	-	-	-	-	-
$-\underset{\underset{S}{\parallel}}{C}-NH-C_6H_5$	-	-	F 164	-	-	-	-	-

Propriétés physiologiques. — Le produit a une odeur très agressive et attaque douloureusement la muqueuse nasale. Il est également vésicant.

Polymérisation. — La polymérisation de l'oxazolidine est très lente à — 20°, ce qui permet de la conserver facilement plusieurs semaines à + 20°; en l'absence d'eau elle est encore suffisamment lente pour permettre une manipulation commode du produit.

Une étude cinétique est en cours.

Propriétés chimiques. — Le composé est très réactif, et ses réactions sont très exothermiques. Il s'ensuit qu'il y a toujours une réaction concurrente de polymérisation qui diminue très considérablement les rendements. On évite cet inconvénient en opérant en solution diluée (par exemple dans le toluène) et à basse température (— 40 à — 80°).

Action des hydracides. — Malgré toutes les précautions que nous avons prises, il ne nous a pas été possible jusqu'à présent d'isoler un halohydrate. On aboutit toujours au sel de l'éthanol amine. Cela confirme le fait que le cycle oxazolidyle est très sensible à l'action des acides forts.

Action des anhydrides d'acide organique. — En opérant à froid et en solution diluée, il a été préparé quelques dérivés acylés (acétyl, propionyl et benzoylés). Les rendements sont presque quantitatifs.

Action des chlorures d'acide. — Quand les réactifs sont en quantités équivalentes, on retrouve toujours le chlorhydrate d'éthanol-amine. Avec un très grand excès d'oxazolidine on obtient les dérivés acylés comme avec les anhydrides. Cependant les rendements sont très mauvais.

L'action des chlorures d'acides aromatiques (carboxylés ou sulfoniques) conduit à des rendements meilleurs.

L'action des isocyanates ou isothiocyanates. — Elle conduit à des dérivés cristallisés à point de fusion net.

Le tableau ci-dessus donne les propriétés de quelques dérivés. La composition de chacun a été contrôlée par microanalyse.

(*) Séance du 10 mai 1965.

(1) A. M. PAQUIM, *Chem. Ber.*, 82, 1949, p. 316.

(2) Il est *indispensable* de conserver l'oxazolidine par petites quantités de l'ordre de 10 cm^3. Quand on la stocke par quantités plus grandes il arrive que la polymérisation se fasse brutalement s'accompagnant d'une violente explosion.

(3) INÈS VALENTE SOARES et P. A. LAURENT, *Rev. Port. Quim.*, 6, 1964, p. 5-16.

(4) P. A. LAURENT et R. DO CARMO, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (à paraître).

(*Université de Madagascar, Tananarive*
et *Instituto Nacional de Investigacaõ Industrial,*
Lisbonne, Portugal.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation de propargyloxyalcanols.* Note (*) de MM. **Robert Faure** et **Gérard Descotes**, présentée par M. Marcel Delépine.

La distillation sur potasse de propargyloxyalcanols primaires et secondaires conduit à un mélange de méthylène-2 dioxannes-1.4, de méthyl-2 dioxènes-2 et de vinyl-2 dioxolannes-1.3 substitués.

Les propargyloxyalcanols (I) ou (II) peuvent être préparés selon deux voies :

a. Action du chlorure de propargyle sur les dérivés monosodés de α-glycols biprimaires (III, R = R′ = H), primaires secondaires (III, R = CH_3, ou C_6H_5; R′= H) ou bisecondaires (III, R = R′ = CH_3). Dans certains cas (*voir* tableau I, les *), la cyclisation peut intervenir directement au cours de la synthèse.

b. Condensation en milieu acide ou alcalin de l'alcool propargylique sur les époxydes de type (IV). Pour les époxydes dissymétriques (IV, R = CH_3 ou C_6H_5; R′ = H), l'addition en milieu alcalin conduit surtout à (I, R = CH_3 ou C_6H_5; R′ = H). En milieu acide, on obtient un mélange d'isomères contenant principalement (I, R = H, R′ = CH_3 ou C_6H_5).

La distillation sur potasse de (I) conduit non seulement aux méthyl-2 dioxènes-2 (V) comme le signalait ([1]), mais aussi aux méthylène-2 dioxannes-1.4 (VI) et aux vinyl-2 dioxolannes-1.3 (VII). Ces trois types de composés isomères, séparables par chromatographie en phase vapeur, sont obtenus dans les proportions indiquées par le tableau I.

R—CH(OH)—CH(R′)—O—CH(R″)—C≡CH
(I)

(cyclohexane)—O—CH_2—C≡CH ; —OH
(II)

R—CH—CH—R′ (OH, $O^{\ominus}$)
(III)

R—CH—CH—R′ (—O—)
(IV)

R′, O, R″ ; R′, O, CH_3
(V)

R′, O, R″ ; R′, O, CH_2
(VI)

R′—CH—O ; R—CH—O ; >CH—CH=CH_2
(VII)

O ; O ; CH_3
(VIII)

On remarque pour $R'' \neq H$, l'absence de formation de dioxolanne de type (VII). Il faut donc admettre, dans les autres cas, une isomérisation préalable du propargyloxyalcanol (I) en alcool à triple liaison disubstituée. D'autre part, le chauffage prolongé de (VI) conduit à l'isomère (V) plus stable. L'évolution de cette isomérisation peut être suivie par chromatographie en phase vapeur. D'ailleurs, les propargyloxyalcanols (I), à point d'ébullition élevé (R ou $R' = C_6H_5$), donnent directement le méthyl-2 dioxène-2 (V).

TABLEAU I.

	Rdt %		Rdt % en produits de	%			
Propargyloxycarbinol.	voie *a*.	voie *b*.	cyclisation	(V).	(VI).	(VII).	(VIII).
(I) $R = R' = R'' = H$	45	-	42	24	17	59	-
(I) $R = CH_3$; $R' = R'' = H$	45	37	48	30	15	55	-
(I) $R = C_6H_5$; $R' = R'' = H$	*	37	33	78	0	22	-
(I) $R' = C_6H_5$; $R = R'' = H$	*	60	27	74	0	26	-
(I) $R = R' = CH_3$; $R'' = H$	27	-	44	24	9	67	-
(I) $R = R'' = CH_3$; $R' = H$	-	32	42	61	39	0	-
(II)	*	35	30	-	-	-	84

Les structures des composés (V), (VI), (VII) et (VIII) sont confirmées par méthodes spectrales (infrarouge, R. M. N.) et par synthèse selon [2]. Pour le composé (VIII), il est possible d'isoler les deux isomères *cis* et *trans* par chromatographie en phase vapeur. Les données de R. M. N. pour les protons de jonction de cycle permettent d'attribuer les configurations de chaque isomère comme dans le cas d'autres hétérocycles oxygénés fusionnés [3]. L'ensemble des résultats spectraux et des synthèses d'identification de ces composés sera publié dans un prochain Mémoire.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

[1] W. J. CROXALL et N. D. DAWSON, U. S. P., 3.048.598, 1962; *Chem. Abstr.*, 59, 1963, p. 2828.
[2] R. K. SUMMERBELL, D. M. SERINA et R. S. GRULA, *J. Org. Chem.*, 1962, p. 4433.
[3] A. I. MEYERS et K. BABURAO, *J. heterocyclic. Chem.*, 1, 1964, p. 203.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
École Supérieure de Chimie industrielle, 93, *rue Pasteur, Lyon,* 7e, *Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'obtention de cétones par action d'halogénures ou d'anhydrides d'acides sur des organodisilanes.* Note (*) de MM. **Émile Frainnet**, **Raymond Calas** et **Pierre Gerval**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs étudient une nouvelle méthode de formation de cétones par action de chlorures ou d'anhydrides d'acides sur des organodisilanes.

Par action de chlorures ou d'anhydrides d'acides carboxyliques sur des organodisilanes, en présence de quantités au moins stœchiométriques de chlorure d'aluminium, on observe la formation de cétones :

$$R-CO-\Sigma + R'_3Si-SiR'_3 \xrightarrow{AlCl_3} R-CO-R' + \Sigma-Si(R'_2)-SiR'_3$$

avec $\Sigma =$ halogène ou —O—CO—R.

La cétone formée étant complexée avec le chlorure d'aluminium, on la libère par hydrolyse du complexe.

Dans certains cas, le fractionnement de la cétone et des dérivés siliciés initiaux (n'ayant pas réagi) ou finals (dus à l'hydrolyse de $\Sigma-Si(R'_2)-SiR'_3$) peut être très difficile. C'est ce que certains d'entre nous (¹) avaient observé dans le cas de l'action sur l'hexaméthyldisilane, $(CH_3)_3Si-Si(CH_3)_3$, des chlorures de butyryle et de benzoyle ainsi que de l'anhydride butyrique.

Nous avons mis au point (²) un mode opératoire simple qui permet d'obtenir facilement, dans tous les cas, les cétones formées.

Nous avons étudié le comportement de plusieurs organodisilanes vis-à-vis de quelques chlorures et anhydrides d'acides (chlorures de propionyle, butyryle et benzoyle, et les anhydrides correspondants; toutefois l'anhydride benzoïque a donné de mauvais résultats). Avec l'hexaméthyl et l'hexaéthyldisilane il se forme des méthyl ou éthyl cétones avec des rendements en général intéressants. Dans le cas du diméthyltétraéthyldisilane, $(CH_3)_2(C_2H_5)_4Si_2$, il y a compétition des scissions d'un groupe méthyle et d'un groupe éthyle de telle sorte qu'on obtient un mélange des méthyl et éthyl cétones attendues. De la comparaison des résultats il ressort que la méthylcétone se forme plus facilement, ceci étant le plus net dans le cas des anhydrides d'acides aliphatiques.

Il nous semble que la scission plus facile d'un groupe méthyle du disilane puisse être attribuée à des facteurs stériques; on peut, en effet, envisager que la scission de la liaison Si—C fait intervenir une attaque de l'atome de carbone par une particule antagoniste électrophile, à la limite le carbocation RCO^+; cette attaque paraît devoir être plus facile dans le cas du groupe méthyle, puisque l'atome de carbone attaqué est alors le moins gêné stériquement.

Quand on emploie comme disilane du triméthyltriphényldisilane, $(CH_3)_3Si—Si(C_6H_5)_3$, on constate par contre, cette fois, que seul un groupe phényle est scindé, ce qui entraîne la formation d'une phénylcétone :

$$R—CO—\Sigma + (CH_3)_3Si—Si(C_6H_5)_3 \xrightarrow{AlCl_3} R—CO—C_6H_5 + \Sigma—Si(C_6H_5)_2—Si(CH_3)_3$$

Ici, on peut attribuer, très vraisemblablement, au caractère très électronégatif du noyau benzénique la scission à ce niveau.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — A. *Halogénures d'acides.* — L'halogénure d'acide monocarboxylique, le disilane et le chlorure d'aluminium sont pris respectivement, dans les proportions de 0,1 ; 0,1 et 0,15 mole. L'halogénure d'acide est ajouté goutte à goutte, lentement, avec agitation du milieu réactionnel qui est maintenu à la température ambiante. Puis on chauffe, sauf indication contraire, entre 70 et 100°; la durée du chauffage est mentionnée pour chaque réaction. Ensuite, suivant les cas, on distille, avant hydrolyse [méthode (*a*)] les dérivés siliciés dont la présence entraînerait, par la suite, des difficultés d'obtention de la cétone à l'état pur, ou bien, dans les cas favorables, on traite directement par l'eau les produits de la réaction [méthode (*b*)] et l'on termine par les extractions et distillations habituelles.

Dans les résultats suivants nous ne mentionnerons que les indices de réfraction des cétones obtenues; en fait, les autres caractéristiques de ces dérivés sont conformes, en particulier réfractions moléculaires, chromatogrammes en phase gazeuse, spectres infrarouges.

Hexaméthyldisilane (I) $(CH_3)_6Si_2$: méthode (*a*); (I) et chlorure de propionyle, (sans chauffage) → butanone (Rdt 66 %; n_D^{20} 1,3791); (I) et le chlorure de butyryle (sans chauffage) → pentanone-2 (Rdt 69 %; n_D^{20} 1,3893); (I) et chlorure de benzoyle (7 h) → acétophénone (Rdt 85 %; n_D^{20} 1,5339).

Hexaéthyldisilane (II) $(C_2H_5)_6Si_2$; (II) + chlorure de propionyle, méthode (*a*) (3 h) → pentanone-3 (Rdt 62 %; n_D^{20} 1,3899); (II) + chlorure de butyryle, méthode (*a*) (3 h) → hexanone-3 (Rdt 65 %; n_D^{20} 1,3992); (II) + chlorure de benzoyle, méthode (*b*) (10 h) → propiophénone (Rdt 80 %; n_D^{20} 1,5275).

Diméthyltétraéthyldisilane (III) $(CH_3)_2(C_2H_5)_4Si_2$ (les dosages, mentionnés ci-après, de mélanges de cétones ont été réalisés par chromatographie en phase gazeuse); (III) + chlorure de propionyle, méthode (*a*) (2 h) → butanone (Rdt 29 %) et pentanone-3 (Rdt 48 %), rapport des rendements 0,60; (III) + chlorure de butyryle, méthode (*a*) (2 h) → pentanone-2 (Rdt 28 %) et hexanone-3 (Rdt 45 %), rapport des rendements 0,62; (III) + chlorure de benzoyle, méthode (*b*) (8 h) → acétophénone (Rdt 35 %) et propiophénone (Rdt 45 %), rapport des rendements 0,79.

Triméthyltriphényldisilane (IV) $(CH_3)_3Si—Si(C_6H_5)_3$: méthode (*b*); (IV) + bromure d'acétyle (12 h) → acétophénone (Rdt 89 %; n_D^{20} 1,5341); (IV) + chlorure de propionyle (12 h) → propiophénone (Rdt 90 %; n_D^{20} 1,5270); (IV) + chlorure de benzoyle (12 h) → benzophénone (Rdt 55 %; F 48°).

B. *Anhydrides d'acides*. — L'anhydride d'acide, le disilane et le chlorure d'aluminium furent pris respectivement, dans les proportions de 0,1; 0,1 et 0,25 mole; après addition lente de l'anhydride on chauffe entre 70 et 100°; la durée du chauffage est mentionnée dans chaque cas; on a toujours employé ici la méthode (*b*).

(I) + anhydride propionique (2 h) → butanone (Rdt 60 %; n_D^{20} 1,3792); (I) + anhydride butyrique (2 h) → pentanone-2 (Rdt 75 %; n_D^{20} 1,3895); (I) + anhydride benzoïque → essentiellement des résines.

(II) + anhydride propionique (4 h) → pentanone-3 (Rdt 75 %; n_D^{20} 1,3899); (II) + anhydride butyrique (4 h) → hexanone-3 (Rdt 68 %; n_D^{20} 1,3994).

(III) + anhydride propionique (4 h) → butanone (Rdt 35 %) et pentanone-3 (Rdt 43 %); rapport des rendements 0,81; (III) + anhydride butyrique (4 h) → pentanone-2 (Rdt 33 %) et hexanone-3 (Rdt 41 %), rapport des rendements 0,80.

(IV) + anhydride acétique (10 h) → acétophénone (Rdt 85 %; n_D^{20} 1,5338); (IV) + anhydride propionique (10 h) → propiophénone (Rdt 90 %; n_D^{20} 1,5270).

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) R. Calas, É. Frainnet et Y. Dentone, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 574; Y. Dentone, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 31 janvier 1964.

(2) É. Frainnet, R. Calas, P. Gerval, Y. Dentone et J. Bonastre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1965, p. 1259.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences de Bordeaux,
Cours de la Libération, Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition du diazométhane sur quelques α-cyanocinnamates d'éthyle.* Note (*) de MM. **Jack Hamelin** et **Robert Carrié**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'addition du diazométhane sur les α-cyanocinnamates d'éthyle β-substitués conduit, d'une manière stéréospécifique et avec d'excellents rendements, aux Δ^1 pyrazolines correspondantes. Leurs absorptions infrarouge et ultraviolette sont étudiées. Par chauffage, elles donnent un mélange de cyclopropanes isomères géométriques.

1° Les α-cyano β-méthyl cinnamates d'éthyle substitués en position para sur le noyau benzénique sont facilement préparés. Les isomères *cis* de formule (1) sont obtenus par la méthode de Cope [(1), (2)]. La méthylation stéréospécifique des α-cyano cinnamates d'éthyle correspondants, à l'aide de CH_2N_2, conduit aux isomères *trans* de formule (2) (3) :

$$p\text{-}XC_6H_4(CH_3)C{=}C(CO_2C_2H_5)(CN) \quad (1)$$

$$p\text{-}XC_6H_4(CH_3)C{=}C(CN)(CO_2C_2H_5) \quad (2)$$

Traités à froid (— 5°) en solution dans l'éther sec pendant 3 jours avec un léger excès de diazométhane, les isomères (1) et (2) donnent les Δ^1 pyrazolines de formules (3) et (4) respectivement :

(3) : $p\text{-}XC_6H_4$, CH_3 sur C ; $CO_2C_2H_5$, CN sur C ; cycle $C—C—N{=}N—CH_2$

(4) : $p\text{-}XC_6H_4$, CH_3 sur C ; CN, $CO_2C_2H_5$ sur C ; cycle $C—C—N{=}N—CH_2$

Les rendements sont compris entre 70 et 90 %. La réaction est stéréospécifique. Les pyrazolines sont accompagnées du mélange des deux cyclopropanes isomères (5) et (6) résultant de leur décomposition.

(5) : $p\text{-}XC_6H_4$, CH_3 sur C ; $CO_2C_2H_5$, CN sur C ; cycle $C—CH_2—C$

(6) : $p\text{-}XC_6H_4$, CH_3 sur C ; CN, $CO_2C_2H_5$ sur C ; cycle $C—CH_2—C$

Les pyrazolines obtenues sont peu stables (surtout les composés huileux). Elles se décomposent lentement à la température ambiante; cependant les pyrazolines solides, recristallisées dans le benzène ou l'éther par addition d'éther de pétrole ont été analysées. Les caractéristiques physiques des Δ^1 pyrazolines figurent au tableau I.

TABLEAU I.

			X.				
			NO_2.	Cl.	CH_3.	CH_3O.	H.
F°C		3	110	85	Huile	Huile	Huile
		4	125	Huile	95	»	72
Infrarouge (cm^{-1})	$\nu_{C=O}$ (CCl_4)	3	1751	1750	1748	1748	–
		4	1751	1751	1747	1747	1748
	$\nu_{C=O}$ (nujol ou film liquide)	3	1751	1742	1746	1745	1732
		4	1745	1749	1741	1745	1731
	ν_{C-O} (nujol ou film liquide)	3	1250	–	1243	1253	1246
		4	1250	1242	1244	1250	1254
	$\nu_{N=N}$ (nujol ou film liquide)	3	1555	1555	1552	1550	1554
		4	1560	1552	1555	1555	1548
	$\nu_{C\equiv N}$ (HBC ou film liquide)	3	2247	2242	2244	2242	2243
		4	–	2241	2241	–	2244
Ultraviolet ($CHCl_3$)	λ_M ou λ_I (mμ)	3	324	327,5	–	–	–
	ε_M ou ε_I		450	70	–	–	–
	λ_M ou λ_I (mμ)	4	327	–	301	–	326
	ε_M ou ε_I		450	–	190	–	160

Spectres infrarouges. — Les spectres des deux pyrazolines isomères sont peu différents. La bande attribuée à la vibration $\nu_{N=N}$ est peu intense, elle ne peut être confondue avec les bandes dues au noyau benzénique vers 1600, 1585 et 1490 cm^{-1} [4]. L'absorption $\nu_{C\equiv N}$ est très faible et n'est pas mise en évidence pour tous les composés. Ces pyrazolines ne présentent pas de bande attribuable à la vibration ν_{N-H}.

Spectres ultraviolets. — Seuls les composés solides sont examinés. Ils présentent vers 325 mμ une absorption caractéristique du chromophore N=N [5] qui se traduit le plus souvent par un point d'inflexion (λ_I et ε_I). Pour la pyrazoline chlorée la bande correspondante se détache nettement de l'absorption résiduelle.

Chauffée 6 h à ébullition dans le toluène, chaque pyrazoline donne un mélange de cyclopropanes isomères. Deux pyrazolines isomères ne conduisent pas à des mélanges de même composition. Les deux cyclopropanes isomères peuvent être séparés et dosés à l'aide de la chromatographie en phase vapeur (sur apiézon L). Ce travail et les caractéristiques spectroscopiques des cyclopropanes feront l'objet d'une Note ultérieure.

2° Traités à froid (— 5°) pendant 3 jours, en solution dans l'éther sec avec le double de la quantité stœchiométrique de diazométhane, les α-cyano-cinnamates d'éthyle substitués en para sur le noyau benzénique conduisent aux pyrazolines (4). La réaction s'effectue en deux étapes : méthylation stéréospécifique sur le carbone β, puis addition du diazométhane sur l'ester nitrile éthylénique formé.

3° L'α-cyano β-phénylcinnamate d'éthyle, traité dans les mêmes conditions que les composés (1) et (2) donne une pyrazoline très instable qui se transforme facilement en cyclopropane, même à — 5°. On obtient ainsi le cyano-1 éthoxycarbonyl-1 diphényl-2.2 cyclopropane, F 69-70°.

Infrarouge (nujol) : $\nu_{C=O}$ 1724 cm^{-1}; ν_{C-O} 1246 cm^{-1}; $\nu_{C\equiv N}$ 2 217 cm^{-1}.

Ultraviolet (éthanol 95°) : $\lambda_M = 282$ mμ; $\varepsilon_M = 9\,700$.

Conclusion. — L'addition dipolaire -1.3 du diazométhane sur des doubles liaisons activées par deux groupements attracteurs d'électrons (ester et nitrile) conduit à des Δ^1 pyrazolines généralement stables à basse température. Leur décomposition thermique en cyclopropanes n'est pas stéréospécifique.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) A. C. Cope, C. M. Hofmann, C. Wickoff et E. Hardenbergh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3453.
(2) R. Carrié, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1962.
(3) J. Hamelin, D. Vandeven et R. Carrié, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3102.
(4) M. L. Josien et J. M. Lebas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 57.
(5) T. V. Van Auken et R. L. Rinehart, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3756.

(*Groupe de Recherches de physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences, 1, *quai Dujardin,*
Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du diméthyl-3.3 hydroxy-2 butanolide-1.4 sur les noyaux aromatiques.* Note (*) de Mme **Colette Broquet** et M. **Jean Bedin**, transmise par M. Georges Champetier.

On étudie la réaction de condensation en fonction de l'hydrocarbure utilisé et les propriétés des acides hydroxy-2 diméthyl-3.3 phényl-4 butyriques obtenus.

Dans une publication précédente ([1]), nous avons montré que la condensation de l'hydroxy-2 diméthyl-3.3 butanolide-1.4 sur le benzène et le toluène en présence de chlorure d'aluminium, fournit un mélange d'acide aryl-4 diméthyl-3.3 hydroxy-2 butyrique et d'hydroxy-2 diméthyl-3.3 tétralone correspondante.

$$R,R'\text{-}C_6H_4 + CH_2\text{—}C(CH_3)_2\text{—}CHOH\text{—}C(=O)\text{—}O \xrightarrow{AlCl_3} R,R'\text{-}C_6H_3\text{—}CH_2\text{—}C(CH_3)_2\text{—}CHOH\text{—}COOH \ (\text{I}) + \text{tétralone } (\text{II})$$

(*a*) $R = R' = CH_3$; (*b*) $R = F, R' = H$; (*c*) $R, R' = \left\{ \begin{array}{l} CH_2\text{—}CH_2\text{—} \\ | \\ CH_2\text{—}CH_2\text{—} \end{array} \right.$

Les proportions relatives des deux composés varient en fonction du temps de chauffage à reflux.

Dans le but de généraliser cette réaction et de rechercher l'influence des substituants sur le rendement en produit cyclisé, nous l'avons réalisée avec l'orthoxylène, le fluorobenzène et le tétrahydro-1.2.3.4 naphtalène.

Il nous a été possible d'isoler dans tous les cas les acides arylbutyriques mais leur cyclisation ultérieure en tétralone a présenté de nombreuses difficultés, par suite de réactions de duplication parasites qui ont également fait diminuer les rendements.

Seul, le fluorobenzène a donné deux isomères *o* et *p* (avec 80 % de para), inséparables même aux cours de transformations ultérieures. Colonge et Grimaud ([2]) signalent un comportement analogue des dérivés halogénés du benzène dans la réaction de Friedel et Craft.

L'*o*-xylène donne l'acide (diméthyl-3'.4' phényl)-4 diméthyl-3.3 hydroxy-2 butyrique (I *a*) qui se cyclise, en position 6', en tétraméthyl-3.3.6.7 hydroxy-2 tétralone dont on a vérifié la structure par spectres infrarouge et R. M. N.

La condensation de l'hydroxy-2 diméthyl-3.3 butanolide-1.4 sur le fluorobenzène a donné surtout l'acide phénylbutyrique correspondant (I *b*).

La cyclisation en tétralone fluorée semble difficile, un chauffage prolongé donne surtout du *p*-fluorodiphényle. Cette condensation du fluorobenzène sur lui-même a déjà été signalée par G. A. Olah [3], elle est peu importante avec les autres halogénures d'aryle.

La tétraline conduit à l'acide (tétrahydro-1'.2'.3'.4' naphtyl-6')-4 diméthyl-3.3 hydroxy-2 butyrique qui peut donner par cyclisation deux sortes de composés :

De nombreux auteurs [[4], [5], [6]] ont étudié le comportement de l'acide γ-tétralylbutyrique sous l'action de divers agents.

L'acide sulfurique donne surtout la forme anthracénique, le chlorure d'acide semble donner des mélanges de composés anthracéniques et phénanthréniques. Dans notre cas, nous avons obtenu principalement l'octahydro-1.2.3.4.5.6.7.8 diméthyl-3.3 hydroxy-2 anthracénone-1 (II *c*). Les spectres infrarouge et R. M. N. semblent confirmer la structure du composé isolé dont nous poursuivons l'étude.

Mode opératoire et résultats :

Condensation sur l'orthoxylène : On ajoute goutte à goutte en 30 mn, 13 g de lactone dans 50 cm³ d'*o*-xylène pur, à un mélange fortement agité de 40 g de $AlCl_3$ finement pulvérisé dans 50 cm³ d'*o*-xylène. On chauffe ensuite à 90° pendant 5 h. Après les traitements habituels et en utilisant l'éther comme solvant d'extraction on isole :

— de la phase alcaline : l'acide (diméthyl-3'.4' phényl)-4 diméthyl-3.3 hydroxy-2 butyrique (I *a*), ($C_{14}H_{20}O_3$), huile très visqueuse, jaune pâle, $É_{0,6}$ 163°;

— de la phase neutre : la tétraméthyl-3.3.6.7 hydroxy-2 tétralone (II *a*), légèrement visqueuse, ($C_{14}H_{18}O_2$), $É_{0,01}$ 115°; n_D^{23} 1,5558; dinitrophényl-hydrazone, F 184°.

Rendement, en condensation : 63 % dont 51 % en acide et 49 % en tétralone.

Condensation sur le fluorobenzène : Effectuée dans des conditions analogues, à reflux, elle donne :

— phase alcaline : un mélange d'acides *o*- et *p*-phényl-4 diméthyl-3.3 hydroxy-2 butyriques (I *b*), ($C_{12}H_{15}O_3F$), produit très visqueux, $É_{0,3}$ 146°;

— phase neutre : deux fractions peu nettes à la distillation : $É_{22}$ 135-142°; n_D^{24} 1,576 et $É_{22}$ 145-152°; n_D^{24} 1,559.

Une distillation ultérieure à la bande tournante permet d'isoler du *p*-fluorodiphényle, $É_6$ 78° qui cristallise, F 74° (litt. 74°) (7), d'un mélange contenant de la tétralone fluorée attendue dont la présence a été vérifiée par spectre infrarouge et par sa dinitrophénylhydrazone, F 178°.

Rendement de la réaction : 50 % de la théorie en acide.

Condensation sur la tétraline : Elle s'effectue dans le tétrachloroéthane; après chauffage à 85° pendant 4 h 30 m, on isole :

— phase alcaline : l'acide (tétrahydro-1'.2'.3'.4' naphtyl-6')-4 diméthyl-3.3 hydroxy-2 butyrique (I *c*), ($C_{16}H_{22}O_3$), huile très visqueuse à fluorescence violette, $É_{0,01}$ 178°;

— phase neutre : elle contient un mélange d'anthracénone cherchée (II *c*) et de produits de duplication formés surtout par du bis-tétralyle-(2.6'), F 54° (8). L'alcool à ébullition dissout l'anthracénone; celle-ci après distillation $É_{0,01}$ 136°, cristallise F 114° (éther de pétrole), ($C_{16}H_{20}O_2$); dinitrophénylhydrazone, F 180°.

Rendement en condensation : à 85°, 56 % dont 65 % d'acide et 35 % d'anthracénone; à 100°, 44 % dont 48 % d'acide et 52 % d'anthracénone.

Étude des acides aryl-4 diméthyl-3.3 hydroxy-2 butyriques. — Ce sont des huiles très visqueuses, stables après distillation. Ils présentent les caractéristiques des acides α-hydroxylés. Nous les avons transformés en esters (III) et en amides (IV). L'oxydation par le tétracétate de plomb les dégrade en aldéhydes arylpropioniques (V) avec des rendements de l'ordre de 70 %; ces aldéhydes, par l'intermédiaire de leurs oximes ont donné les aryl-3 diméthyl-2.2 amino-1 propanes (VI).

$$\text{(I)} \longrightarrow \underset{\text{(III)}}{RR'C_6H_3CH_2C(CH_3)_2CHOHCO_2C_2H_5} \xrightarrow{NH_3} \underset{\text{(IV)}}{RR'C_6H_3CH_2C(CH_3)_2CHOHCONH_2}$$

$$\text{(I)} \xrightarrow{\text{oxyd.}} \underset{\text{(V)}}{RR'C_6H_3CH_2C(CH_3)_2CHO} \longrightarrow \underset{\text{(VI)}}{RR'C_6H_3CH_2C(CH_3)_2CH_2NH_2}$$

$$(a)\ R = R' = CH_3; \quad (b)\ R = F,\ R' = H; \quad (c)\ RR' = \left\{ \begin{array}{l} CH_2-CH_2- \\ | \\ CH_2-CH_2- \end{array} \right.$$

Esters éthyliques : Obtenus en présence de H_2SO_4 :

— (diméthyl-3'.4' phényl)-4 diméthyl-3.3 hydroxy-2 butyrate d'éthyle (III *a*), $C_{16}H_{24}O_3$, $É_{0,1}$ 110°; n_D^{18} 1,5062;

— fluorophényl-4 diméthyl-3.3 hydroxy-2 butyrate d'éthyle (III *b*), $C_{14}H_{19}O_3F$, $É_{0,05}$ 96°; n_D^{20} 1,493;

— (tétrahydro-1'.2'.3'.4' naphtyl-6')-4 diméthyl-3.3 hydroxy-2 butyrate d'éthyle (III *c*), $C_{18}H_{26}O_3$, $É_{0,1}$ 141°; n_D^{24} 1,5025.

Amides : Obtenus par action de NH_3 sur les esters :

— (diméthyl-3'.4' phényl)-4 diméthyl-3.3 hydroxy-2 butyramide (IV *a*), $C_{14}H_{21}NO_2$; F 170° (eau-acétone);

— fluorophényl-4 diméthyl-3.3 hydroxy-2 butyramide (IV *b*), $C_{12}H_{16}O_2NF$; F 140° (éther);

— (tétrahydro-1'.2'.3'.4', naphtyl-6')-4 diméthyl-3.3 hydroxy-2 butyramide (IV *c*), $C_{16}H_{23}NO_2$; F 176° (alcool).

Aldéhydes :

— (diméthyl-3'.4' phényl)-3 diméthyl-2.2 propionaldéhyde (V *a*), $C_{13}H_{18}O$; $É_{20}$ 126°; n_D^{25} 1,5095;

dinitrophénylhydrazone, F 172°; oxime, liquide visqueux, $É_{20}$ 166°;

— fluorophényl-3 diméthyl-2.2 propionaldéhyde (V *b*), $C_{11}H_{13}OF$; $É_{15}$ 116°; n_D^{19} 1,497;

dinitrophénylhydrazone, F 145°; oxime, $É_{21}$ 151°; n_D^{19} 1,515;

— (tétrahydro-1'.2'.3'.4' naphtyl-6')-3 diméthyl-2.2 propionaldéhyde (V *c*), $C_{15}H_{20}O$; $É_{18}$ 110°; n_D^{23} 1,510;

dinitrophénylhydrazone, F 146°; oxime, huile très visqueuse, $É_{15}$ 142°.

— Les oximes hydrogénées par le sodium et l'alcool donnent les aryl-3 diméthyl-2.2 amino-1 propanes, avec des rendements de l'ordre de 60 %;

— (diméthyl-3'.4' phényl)-3 diméthyl-2.2 amino-1 propane (VI *a*), $C_{13}H_{21}N$, liquide incolore mobile, $É_{20}$ 143°; n_D^{21} 1,5195; chlorhydrate, F 125°;

— fluorophényl-3 diméthyl-2.2 amino-1 propane (VI *b*), $C_{11}H_{16}NF$; $É_{18}$ 116°; n_D^{19} 1,506; picrate, F 188°; chlorhydrate déliquescent;

— (tétrahydro-1'.2'.3'.4' naphtyl-6')-3 diméthyl-2.2 amino-1 propane (VI *c*), $C_{15}H_{23}N$; $É_{18}$ 140°; n_D^{25} 1,5180; chlorhydrate, F 132°.

Les analyses des différents composés paraîtront dans un prochain Mémoire au *Bulletin de la Société chimique de France.*

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) Mme C. Broquet et R. Quelet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1882.

(2) Colonge et Grimaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 857.

(3) A. Olah et coll., *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3441-3449.

(4) Colonge et Rochas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 829.

(5) D. L. Turner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5175.

(6) K. C. Bhattacharyya et M. K. Chowdhury, *U. Coll. Sc. Calcutta, Current Sc. (India)*, 19, 1950, p. 341; *C. A.*, 1952, p. 3989.

(7) Van Hove, *Bull. Acad. Belgique*, (5), 8, 1922, p. 510.

(8) G. Schroeter, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 57, 1924, p. 199.

(Laboratoire de Chimie organique II, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et propriétés de la chloro-1 hydroxy-4 isoquinoléine.* Note (*) de M. **Marcel Pesson** et Mme **Denise Richer**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Description d'une méthode commode de préparation de la chloro-1 hydroxy-4 isoquinoléine (II) à partir de la dihydroxy-1.4 isoquinoléine (I). La structure du dérivé chloré est précisée; étude de la préparation de base de Mannich, de l'alcoylation de la fonction hydroxy en 4 et de l'action de quelques réactifs nucléophiles.

Au cours de recherches sur des substances à action anesthésique locale comportant un noyau isoquinoléine, nous avons eu à utiliser, comme matière première, des quantités relativement importantes de chloro-1 hydroxy-4 isoquinoléine (II) :

R_2, N, R_1

(I) $R_1 = R_2 = -OH$
(II) $R_1 = Cl$, $R_2 = -OH$
(III) $R_1 = Cl$, $R_2 = -OCH_3$
(VI) $R_1 = -OH$, $R_2 = -OCH_3$
(V) $R_1 = H$, $R_2 = -OH$

Cette substance a déjà été préparée par S. Gabriel et J. Colman [1] [action d'un mélange de $POCl_3$ et PCl_5 en tube scellé à 160-170° sur la dihydroxy-1.4 isoquinoléine (I)]; elle a également été obtenue avec un rendement médiocre par action du chlorure de l'acide phénylphosphonique sur la dihydroxy-1.4 isoquinoléine [2]. Ces deux méthodes ne se prêtant pas à l'obtention de quantités importantes de (II), nous avons appliqué à la chloruration de (I) la méthode de J. Baddiley et A. Topham [3] qui permet de réaliser des opérations de ce type à pression ordinaire, au reflux de $POCl_3$, en présence d'amines tertiaires aromatiques (diméthyl ou diéthylaniline). Dans le cas de la dihydroxy-1.4 isoquinoléine, l'utilisation de la triéthylamine comme catalyseur est préférable, le produit brut de la réaction étant alors plus aisément purifiable que celui obtenu par emploi de bases aromatiques : 500 cm³ de $POCl_3$ sont refroidis à 0°, on y ajoute goutte à goutte 102 g de triéthylamine, puis 80 g de (I). Le mélange est porté 5 h à reflux, les 2/3 environ de l'oxychlorure de phosphore sont chassés sous vide, le résidu versé sur de la glace, la solution portée à ébullition 30 mn pour hydrolyser les esters phosphoriques. Par refroidissement, le produit de la réaction cristallise, on l'essore, le remet en suspension dans 1500 cm³ d'eau et porte encore 10 mn à ébullition; après refroidissement, le solide est essoré et recristallisé dans l'acide acétique, Rdt 55-69 g (62-76 %) (C_9H_6ClNO, calculé %, C 60,18; H 3,36; N 7,79; Cl 19,72; trouvé %, C 60,17; H 3,32; N 7,74; Cl 19,44). Le produit présente les caractères de la chloro-1 hydroxy-4 isoquinoléine (II), cependant le point de fusion (220-226° avec décomposition) [4]

est assez différent de celui indiqué dans la littérature (F 195°). Ces divergences, sans doute attribuables à la décomposition de la substance au voisinage du point de fusion, dépendent des procédés utilisés pour cette détermination. Notre produit a pu être identifié avec la chloro-1 hydroxy-4 isoquinoléine par les réactions suivantes : *a*. la méthylation par le sulfate de méthyle ou l'iodure de méthyle en milieu acétonique, en présence de CO_3K_2, fournit la chloro-1 méthoxy-4 isoquinoléine (III), F 76°, identique au produit déjà connu, préparé par action de $POCl_3$ sur l'hydroxy-1 méthoxy-4 isoquinoléine (IV) ([5]); *b*. la réduction catalytique en milieu alcalin (NaOH 2 N) conduit à l'hydroxy-4 isoquinoléine (V), F 234-236° (décomposition), non abaissé par mélange avec un échantillon de référence ([6]), spectres d'absorption ultraviolets identiques [en solution alcoolique à 95 %, maximums : 295 mμ ($\varepsilon = 4\,150$) et 330 mμ ($\varepsilon = 5\,700$)] ([7]).

Dans la chloro-1 hydroxy-4 isoquinoléine, l'atome d'hydrogène en 3, comme les atomes d'hydrogène en ortho d'une fonction phénol, est suffisamment mobile pour donner lieu à la réaction de Mannich. Ainsi, en milieu hydroalcoolique, (II) condensé avec le formol à 30 % et la morpholine, conduit à la chloro-1 morpholinométhyl-3 hydroxy-4 isoquinoléine (VI*a*), F 96° ($C_{14}H_{15}ClN_2O_2$, calculé %, C 60,33; H 5,42; N 10,05; trouvé %, C 60,15; H 5,42; N 10,21), nous avons de même obtenu à partir des amines secondaires correspondantes : la chloro-1 N-pipéridylméthyl-3 hydroxy-4 isoquinoléine (VI*b*), isolée sous forme de chlorhydrate, F 200° (décomposition) ($C_{15}H_{17}ClN_2O$, HCl, calculé %, C 57,51; H 5,79; N 8,94; trouvé %, C 57,50; H 5,92; N 9,11) et la chloro-1 diéthylaminométhyl-3 hydroxy-4 isoquinoléine (VI*c*), également isolée sous forme de chlorhydrate, F 160° (décomposition) ($C_{14}H_{17}ClN_2O$, HCl, calculé %, C 55,82; H 6,02; N 9,30; trouvé %, C 56,25; H 6,18; N 9,36).

Par hydrogénation à pression et température ordinaires, en milieu alcalin (NaOH 2 N), en présence de nickel Raney, ces bases de Mannich subissent à la fois l'hydrogénolyse du groupement amine tertiaire et de l'atome de chlore pour conduire à la méthyl-3 hydroxy-4 isoquinoléine (VII) ($C_{10}H_9NO$, calculé %, C 75,45; H 5,70; N 8,80; trouvé %, C 75,56; H 5,70; N 8,81), F 182°, non abaissé par mélange avec le produit de référence ([8]), les deux substances ont le même spectre d'absorption ultraviolette alcool 95 %, maximums : 255 mμ ($\varepsilon = 2\,840$), 305 mμ ($\varepsilon = 2\,865$), 385 mμ ($\varepsilon = 5\,570$].

En milieu alcalin, (II) copule aisément avec les sels de diazonium. Ainsi avec le chlorure de *p*-chlorophényldiazonium, on obtient un produit rouge, F 242°, vraisemblablement la chloro-1 *p*-chlorophénylazo-3 hydroxy-4 isoquinoléine ($C_{15}H_9Cl_2N_3O$; calculé %, C 56,52; H 2,85; N 13,11; trouvé %, C 56,63; H 2,65; N 13,07).

(VI) $\xrightarrow{H_2/Ni}$ (VII)

(VI *a*) $-N\langle^{R}_{R'} = -N\langle\ \rangle O$ (VI *b*) $-N\langle^{R}_{R'} = -N\langle\ \rangle$ (VI *c*) $R = R' = CH_3$

En solution acétonique, à reflux, la chloro-1 hydroxy-4 isoquinoléine est facilement alcoylée par le chloracétate d'éthyle pour conduire à l'α-(chloro-1 isoquinoléyloxy-4) acétate d'éthyle (VIII*a*), F 96° ($C_{13}H_{12}ClNO_3$, calculé %, C 58,76; H 4,55; N 5,27; trouvé %, C 58,91; H 4,58; N 5,29) dont la saponification fournit l'acide correspondant (VIII*b*), F 238° ($C_{11}H_8ClNO_3$, calculé %, C 55,59; H 3,39; N 5,89, trouvé %, C 55,70; H 3,71; N 6,02); amide F 253°; hydrazide F 204°.

(VIII) (*a*) $R = -CH_2COOC_2H_5$ (*b*) $R = -CH_2COOH$ (*c*) $R = -CH_2-C\equiv N$ (*d*) $R = -CH_2-C\langle^{OC_2H_5}_{NH}$

L'alcoylation de (II) par le chloracétonitrile donne l'α-(chloro-1 isoquinoleyloxy-4) acétonitrile, F 167° (VIII*c*) ($C_{11}H_7ClN_2O$, calculé %, C 60,42; H 3,22; N 12,81; trouvé %, C 60,46; H 3,30; N 13,19) dont le spectre infrarouge ne montre pas la bande d'absorption caractéristique de $-C\equiv N$ vers 2 250 cm^{-1}, ce qui a déjà été constaté pour d'autres nitriles dérivant de l'acide glycolique ([9]). (VIII*c*), par simple recristallisation dans l'alcool, en présence de petites quantités d'agents basiques (NaOH 2 N, CO_3Na_2), fournit un produit à caractère alcalin, F 122°, dont on a pu montrer qu'il s'agit de l'iminoéther (VIII*d*) : *a.* l'analyse est conforme ($C_{13}H_{13}ClN_2O_2$, calculé %, C 58,98; H 4,95; N 10,58; trouvé %, C 59,32; H 4,73; N 10,76); *b.* le poids moléculaire déterminé par dosage à l'acide perchlorique est en bon accord (trouvé, 264,7; calculé, 264,6); *c.* le produit est très rapidement hydrolysé à température ordinaire par les acides dilués (HCl N) pour conduire à l'ester (VIII*a*); *d.* enfin, la substance (F 122°) est identique à (VIII*d*) préparé par la méthode générale de Pinner à partir de (VIII*c*), les points de fusion sont identiques et les spectres infrarouges sont superposables : bande forte à 1670 cm^{-1} [—C=N— ([10])], bandes moyennes à 1270 et 1075 cm^{-1} ($-O-C_2H_5$).

L'atome de chlore étant peu mobile, la chloro-1 hydroxy-4 isoquinoléine est assez résistante aux agents nucléophiles : elle n'est pratiquement pas attaquée par chauffage à reflux avec un excès d'une solution d'éthylate de sodium ou d'hydrate d'hydrazine dans l'alcool. A l'ébullition, en solution alcoolique, la thiourée fournit essentiellement une substance, F 258°, qui paraît être le sulfure de bis-(hydroxy-4 isoquinoléyl-1) ($C_{18}H_{12}N_2O_2S$, calculé %, C 67,48; H 3,77; N 8,74; S 9,99; trouvé %, C 67,59; H 4,06; N 8,36; S 9,81). Par contre, en solution pyridinique saturée d'hydrogène sulfuré, à température ambiante (48 h), (I) donne, avec un bon rendement (85 %), la mercapto-1 hydroxy-4 isoquinoléine, F 270° (C_9H_7NOS, calculé %, C 61,01; H 3,98; N 7,91; S 18,06; trouvé %, C 60,71; H 4,13; N 7,95; S 18,10).

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) S. GABRIEL et J. COLMAN, *Ber.*, 33, 1900, p. 980.
(2) M. M. ROBISON et B. L. ROBISON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5481.
(3) J. BADDILEY et A. TOPHAM, *J. Chem. Soc.*, 1944, p. 678.
(4) Les points de fusion sont pris au bloc Kofler.
(5) S. GABRIEL et J. COLMAN, *Ber. der deutsch. Chem. gesel.*, 33, 1902, p. 2421.
(6) A. BRYSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4871.
(7) S. F. MASON, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 5010.
(8) S. A. HARRIS et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 3198.
(9) R. E. KITSON et N. E. GRIFFITHS, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 334.
(10) A. KIRMANN et P. LAURENT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1939, p. 1657.

(159, *avenue du Roule, Neuilly-sur-Seine, Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans la série des azoles : Étude de la diméthyl-4.4 isopropyl-5 pyrazoline-2*. Note (*) de MM. **José Elguero, Robert Jacquier** et Mlle **Claude Marzin**, transmise par M. Max Mousseron.

La cyclisation de l'azine de l'aldéhyde isobutyrique constitue une voie facile de préparation de la diméthyl-4.4 isopropyl-5 pyrazoline-2. L'isomérisation et le comportement physicochimique de cette pyrazoline sont examinés.

L'azine de l'aldéhyde isobutyrique (I) [préparée selon la méthode de Kost et Grandberg ([1]); $É_{35}$ 88-90°; analyse : trouvé %, C 68,45, H 11,82] se cyclise facilement en milieu acide pour donner une pyrazoline décrite [([1]), ([2])] comme la diméthyl-4.4 isopropyl-5 pyrazoline-2 (II) :

$(CH_3)_2CH$, H, C, N, N, C, H, $CH(CH_3)_2$ (I)

H, CH_3, CH_3, H, $CH(CH_3)_2$, N, NH (II)

$(CH_3)_2CH$, CH_3, CH_3, H, H, N, NH (III)

Tenant compte de la structure anti-anti de l'azine de départ ([3]), ceci entraîne une isomérisation anti-syn au cours de la réaction.

Ayant précédemment mis en évidence des transpositions de pyrazolines en milieu acide ([4]), il n'était pas possible d'exclure *a priori* la formation de l'isopropyl-3 diméthyl-4.4 pyrazoline-2 isomère (III), Francke ([2]) ainsi que Kost et Grandberg ([1]) n'apportant aucune preuve de structure.

La cyclisation par l'acide chlorhydrique concentré en suivant les indication de Francke ([2]) conduit avec un bon rendement (73 %) à un chlorhydrate (IV), F 154°, littérature F 149° ([2]) (analyse : trouvé %, C 54,33, H 9,78). Par concentration à sec des eaux d'essorage, on récupère le même produit (Rdt total, 98 %). L'étude de son spectre R. M. N. ([5]) dans l'eau lourde, l'acide chlorhydrique 2 N et le diméthylsulfoxyde-d_6 démontre que (IV) est bien le chlorhydrate de la pyrazoline (II) (spectres *a*, *b*, *c*, tableau I), la protonation se produisant sur l'azote en 1 ([6]). Le dédoublement des signaux des CH_3 de l'isopropyle dans le DMS-d_6 peut avoir pour origine la fixation de ce groupe sur un atome de carbone asymétrique ([7]); en outre, l'encombrement stérique avec le gem-diméthyle introduit une gêne à la libre rotation de l'isopropyle, susceptible de conduire au même résultat spectral. Les deux CH_3 en 4 ont des environnements différents; des résultats non publiés nous font penser que le plus blindé est celui qui est *cis* par rapport à l'isopropyle. Enfin, nous n'avons pu mettre en évidence

ni le signal du NH_2^+, ni le couplage entre ces protons et le proton en 5, couplage normalement observé pour les sels de méthylamines en solution chlorhydrique.

Le traitement du chlorhydrate (IV) par une solution saturée de carbonate de potassium en présence d'éther se produit sans transposition et conduit à (II), $É_{30}$ 117° (sous azote) (analyse : trouvé %, C 68,34, H 11,38) comme le montrent les spectres R. M. N. (*d* et *e*, tableau I).

TABLEAU I.

Spectres R. M. N. de la pyrazoline (II) *et de ses dérivés.*

Spectre.	Produit.	Solvant.	CH_3 (*i*Pr).	CH_3 (4).	H (*i*Pr).	H (5).	H (3).	N-substitution.
a...	Chlorhydrate	D_2O	118,3 (*d*)	99,2	60,5 (*m*)	−5,3 (*d*)	−273,3	–
			J = 6,5	110,1		J = 10,6		
b...	»	HCl 2 N	118,8 (*d*)	99,8	60,2 (*m*)	−5,2 (*d*)	−273,3	–
			J = 6,4	110,3		J = 10,4		
c...	»	DMS-d_6	8,93 (*d*)	8,67	7,81 (*m*)	6,98 (*d*)	1,92	–
			9,00 (*d*)	8,82		J = 10,5		
			J = 6,3					
d...	Base	$CDCl_3$	9,01 (*d*)	8,76	8,08 (*m*)	7,19 (*d*)	3,53	5,05 (large)
			9,04 (*d*)	8,99		J = 9,8		
			J = 6,2					
e....	»	DMS	9,10 (*d*) (*)	8,84	Masqués par le DMS		3,62	–
			J = 6,3	9,12				
f...	N-formyl	$CDCl_3$	8,90 (*d*)	8,72	7,96 (*m*)	6,07 (*d*)	3,23	1,16
			9,17 (*d*)	8,89		J = 2,6		
			J = 6,6					
g...	»	DMS-d_6	8,99 (*d*)	8,78	8,03 (*m*)	6,16 (*d*)	2,91	1,22
			9,26 (*d*)	8,95		J = 2,5		
			J = 6,8					
h...	Oxalate	»	9,10 (*d*)	8,83	8,22 (*m*)	7,32 (*d*)	3,44	–
			J = 6,0	9,09		J = 9,5		
i....	Picrate	$CDCl_3$	8,93 (*d*)	8,58	7,80 (*m*)	6,81 (*d*)	2,66	Ion picryle :
			J = 6,4	8,72		J = 10,5		1,04

(*) L'enregistrement de ce doublet à vitesse lente montre qu'il est en réalité composé de deux doublets presque superposés.

Nous avons préparé un certain nombre de dérivés de cette pyrazoline et nous avons contrôlé par R. M. N. leur structure isopropyle-5 (spectres *h* et *i*, tableau I) :

Picrate, F 142-143° (alcool 80) (analyse : trouvé %, C 45,55, H 5,49);
Bromhydrate, F 175-176° (analyse : trouvé %, C 43,58, H 7,80);
Oxalate neutre, F 135-136° (alcool) (analyse : trouvé %, C 58,38, H 9,47).

Nous avons appliqué à la pyrazoline (II) les conditions que nous avions employées pour isomériser la méthyl-5 pyrazoline [action de la potasse sèche ([4])] et nous avons obtenu avec un rendement de 71 % la pyrazoline isomère (III), $É_{60}$ 115° (sous azote) (analyse : trouvé %, C 68,61, H 11,29). Son spectre R. M. N. (spectres *b* et *c*, tableau II) montre bien l'équivalence respectivement des CH_3 en 4 et des CH_3 isopropyliques.

TABLEAU II.

Spectres R. M. N. de la pyrazoline (III) *et de ses dérivés.*

Spectre.	Produit.	Solvant.	CH_3 (*i*Pr).	CH_3 (4).	CH_2 (5).	H (*i*Pr).	N-substitution
a...	Chlorhydrate	DMS-d_6	8,82 (*d*) J = 6,8	8,70	6,75	7,60 (*m*)	–
b...	Base	$CDCl_3$	8,82 (*d*) J = 6,9	8,83	6,89	7,60 (*m*)	5,37
c...	»	DMS	8,92 (*d*) J = 6,8	8,94	7,05	Masqué	4,48 (large)
d...	Oxalate	»	8,86 (*d*) J = 6,5	8,80	6,86	»	–
e...	Picrate	$CDCl_3$	8,74 (*d*) J = 6,5	8,59	6,34	7,30 (*m*)	Ion picryle : 1,11

La pyrazoline (III), très fragile, donne bien plus difficilement des dérivés; nous avons, néanmoins, préparé deux sels dont les spectres figurent dans le tableau II (*d* et *e*) :

Picrate, F 140-142° (alcool 80) (analyse : trouvé %, C 45,71, H 5,56);
Oxalate acide, F 108-109° (alcool) (analyse : trouvé %, C 52,41, H 7,81).

La cyclisation de l'azine (I) a, d'autre part, été effectuée par Kost et Grandberg [1] au moyen de l'acide formique; le dérivé N-formylé (V) intermédiairement isolé est ensuite hydrolysé en (II) par l'acide chlorhydrique.

Nous avons jugé nécessaire de contrôler ces résultats, car dans le cas analogue de l'acétaldazine qui fait partie de la même publication de Kost et Grandberg [1], nous avons montré [3] que si la cyclisation conduit bien au dérivé N-formylé attendu, l'hydrolyse chlorhydrique de ce dernier donne un mélange de pyrazolines isomères. De plus, Kost et Grandberg [1] indiquent pour la pyrazoline obtenue à partir de (V) des caractéristiques qui coïncident, soit avec (II), soit avec (III) :

TABLEAU III.

	Constantes de (II) selon Kost et Grandberg.	(II).	(III).
Chlorhydrate.............	F 148°	F 154°	Huileux
Oxalate..................	F 109,5°	F 135-136°	F 108-109°
Spectre ultraviolet.........	$\lambda_{max}^{CH_3OH} = 234$ mμ $\log \varepsilon = 3.45$	$\lambda_{max}^{C_2H_5OH} = 232$ mμ $\log \varepsilon = 3.48$	$\lambda_{max}^{C_2H_5OH} = 228$ mμ $\log \varepsilon = 3.61$

La cyclisation par l'acide formique de (I) suivant les indications de Kost et Grandberg [1], donne effectivement (V) $É_{23}$ 115-118° (analyse : trouvé %, N 16,76) comme le montre la R. M. N. (spectres *f* et *g*, tableau I). Si l'on compare (V) à (II), on remarque que les deux méthyles isopropyliques qui étaient séparés par $0{,}03.10^{-6}$, le sont maintenant par $0{,}27.10^{-6}$;

le groupe carbonyle exerce donc un effet de blindage à longue distance sur l'un des CH_3 d'une conformation privilégiée de (V). Notons également l'importante variation de $J_{H(iPr)-H_5}$ intervenant entre (II) et (V).

L'hydrolyse du dérivé formylé (V) par l'acide chlorhydrique concentré selon la méthode de Kost et Grandberg [1] nous a conduits à une pyrazoline, $É_{60}$ 112°; son spectre R. M. N. (dans $CDCl_3$) et son picrate, F 138-140° (épreuve du mélange) montrent qu'il s'agit de l'isomère (III); l'hydrolyse s'accompagne donc d'une transposition totale.

Nous pensons que les résultats de Kost et Grandberg [1] s'expliquent par l'obtention dans leur cas (le mode d'hydrolyse est difficilement reproductible) d'un mélange des pyrazolines (II) et (III) à partir duquel ils isolent le dérivé le plus insoluble : chlorhydrate de (II) et oxalate de (III).

L'isomérisation de (IV) dans le DMS-d_6 intervient également dès 56°C et a été suivie par R. M. N. Il a été ainsi possible d'obtenir le spectre du chlorhydrate de (III) (*a*, tableau II), ce sel n'étant pas directement isolable à l'état pur à partir de la base (*cf.* tableau III). Cette facilité d'isomérisation contraste avec l'obtention exclusive du chlorhydrate non transposé à partir de l'azine, en respectant scrupuleusement les conditions indiquées par Franke [2].

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) A. N. Kost et I. I. Grandberg, *J. gen. Chem.* (*U. R. S. S.*), 26, 1956, p. 2593.

(2) A. Franke, *Monats.*, 20, 1899, p. 847.

(3) E. Arnal, J. Elguero, R. Jacquier, C. Marzin et J. Wylde, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 877.

(4) J. Elguero et R. Jacquier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 769.

(5) Les spectres R. M. N. ont été déterminés dans le laboratoire de résonance magnétique nucléaire de la Faculté des Sciences de Montpellier au moyen d'un appareil HR Varian, modèle V-4311, fonctionnant sous 56,4 Mc/s. Sauf indication contraire, les glissements chimiques sont exprimés en τ (TMS interne) et les constantes de couplage en cycles par seconde. Les spectres dans l'eau lourde et l'acide chlorhydrique sont donnés en cycles par seconde par rapport au chlorure de tétraméthylammonium (référence interne).

(6) J. Elguero et R. Jacquier, *Tetrahedron Lett.*, 1965, p. 1175.

(7) L. M. Jackman, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, Londres, 1962, p. 101.

(*Service Chimie M.P.C. 1, Faculté des Sciences,*
École Nationale Supérieure de Chimie,
8, *rue de l'École Normale, Montpellier, Hérault.*)

GÉOLOGIE. — *Notions fondamentales pour la géologie de l'Ossola-Tessin; chronologie.* Note (*) de M. **André Amstutz**, présentée par MM. Pierre Pruvost et Paul Fourmarier.

Considérons ici les diastrophismes qui ont succédé aux déversements néojurassiques de masses Saint-Bernard dans la fosse géosynclinale Mont-Rose, et voyons *les raisons* qui me font attribuer les nappes simploniques à une troisième phase tectogène, alors que les subductions Sesia sont, nous l'avons vu, d'une deuxième phase.

Dans le segment Ossola-Tessin, les subductions cisaillantes qui ont entraîné les parties méridionales du complexe SB/MR sous la zone Sesia, vont du Val Anzasca au Val Bregaglia le long de limites que j'ai indiquées sur une carte tectonique publiée en 1957. Dans ce segment, très différent des segments contigus valaisan-valdotain et grison, les gneiss SB déversés sur MR (avec les structures ondulées caractérisant si fréquemment les écoulements) ont eu leur partie frontale coupée par l'une de ces subductions cisaillantes, comme le montre la coupe du dépliant. La schistosité est là conforme à la règle générale que les nappes simploniques mettent admirablement en évidence : laminage et étirement au-dessous de la surface principale de cisaillement, avec schistosité parallèle à cette surface, et tendance à la compression au-dessus, mais souvent masquée par la répétition de subductions faites côte à côte.

Ces subductions n'ont pas eu dans l'Ossola-Tessin l'ampleur qui caractérise les multiples et vastes déversements Sesia des segments contigus. Elles n'ont été ici que de faible envergure, et ceci est confirmé par le fait que personne n'a songé à voir dans ce segment-ci le moindre vestige de recouvrement Sesia. Mais, si la grande énergie tectonique déployée dans les segments contigus par les subductions Sesia ne s'est qu'en partie dépensée ici en une deuxième phase tectogène, le reste de cette énergie s'est ensuite manifestée, dans le voisinage immédiat et dans le même sens, sous la forme des quatre subductions simploniques. Celles-ci semblent, en effet, être là pour compenser l'absence de déversements Sesia importants. Elles ne sont d'ailleurs qu'un phénomène propre à l'Ossola-Tessin, une particularité spécifique de ce segment, et les surfaces convexes qui limitent ces subductions à l'Est et à l'Ouest montrent qu'elles ne se poursuivent pas cylindriquement dans les segments contigus.

Que l'ensemble des subductions simploniques soit d'une phase tectogène postérieure à la phase Sesia, qui, nous l'avons démontré précédemment, constitue une deuxième phase, il n'y a pas lieu d'en douter un seul instant. Car, non seulement l'orientation générale de ces subductions est le plus souvent différente de celle des subductions Sesia, tant sur les coupes transversales que sur la carte, mais aussi, dans le val Vigezzo, la bande

ophiolitique Mugnalp-Villadossola (qui limite au Nord la zone Sesia) vient s'arrêter, vient buter avec un angle d'environ 30° contre le dos de la nappe Monte-Leone, c'est-à-dire contre la première des surfaces de cisaillement simploniques, avec des schistosités qui s'associent à la différence d'orientation pour démontrer la discontinuité, la coupure. De même, près de Roveredo, il y a des coupures, au dos de la N. Simano (équivalent de la N. Monte-Leone), qui montrent la postériorité de l'ensemble simplonique.

De plus, parmi les raisons géométriques qui démontrent que ma conception des nappes simploniques est juste, on peut citer la position tectonique de la grande zone triangulaire de gneiss paléozoïques Prabernado-Domodossola, circonscrite par des ophiolites mésozoïques, à l'Est du Mont-Rose.

Avant que je me sois permis d'aborder le problème que présentait cette zone, deux façons d'expliquer celle-ci se sont affrontées : celle de C. Schmidt, qui considérait cette zone paléozoïque comme autochtone; et celle d'Argand (adoptée ensuite par Staub, Bearth et Blumenthal) qui voyait là les racines des quatre nappes simploniques, repliées deux fois à angle aigu. Dans cette opposition d'idées, ce fut un jeu pour Argand d'analyser les vues de Schmidt avec ironie, dans son Mémoire de 1911, et de les évincer, car il est géométriquement presque impossible, en effet, de considérer cette zone paléozoïque comme autochtone, malgré ce qu'il y a de juste dans le pli transversal que Schmidt concevait à l'Est du Mont-Rose (pli transversal conçu en partie juste et en partie erronée, car les ophiolites d'Antronapiana ne constituent pas une simple tête synclinale plantée dans les gneiss). Les vues de Schmidt furent donc écartées et lui-même abandonna la géologie alpine, où il avait pourtant fait avec Preiswerk la grande et belle carte du Simplon.

La conception d'Argand (adoptée plus tard par Staub, Bearth, Blumenthal) régna dès lors sur la géologie alpine, de 1911 à 1954, mais elle n'en fut cependant pas plus juste pour cela. Car, si la zone triangulaire Prabernardo-Domodossola n'est pas autochtone, elle n'a rien non plus de simplonique et ne comporte absolument rien des quatre racines biscornues de nappes simploniques figurées sur la coupe reproduite au début du dépliant. Et ce qui le prouve clairement et nettement, c'est la jonction mésozoïque Arza-Cisore, que montrent carte et coupe du dépliant, et que j'ai décrite d'une manière détaillée, en 1954, dans les *Archives des sciences* (p. 453). Ce Mésozoïque met en évidence la forme simple quoique bombée de la nappe Monte-Leone dans ses parties radicales Ouest, et il s'ensuit automatiquement, lorsqu'on considère la descente axiale vers l'Est de la grande masse ophiolitique du Val Bognanco, que les gneiss Verosso et les gneiss du triangle Prabernardo-Domodossola appartiennent à la même nappe et sont tout simplement des gneiss Saint-Bernard déversés sur la couverture ophiolitique de la zone Mont-Rose lors d'une première phase tectogène.

Une série de corollaires découle de ce que nous venons de considérer à propos de la Troisième phase tectogène. Huit d'entre eux sont particulièrement importants pour une bonne compréhension des structures, des schistosités et du mode de formation des nappes simploniques, et ils devraient être énoncés dans cette Note s'ils n'étaient explicitement formulés sur le dépliant. Remarquons simplement que leur justesse confirme, comme il se doit, les notions fondamentales dont ils dérivent.

Et, laissant pour l'instant les deux phénomènes intercalaires du dépliant (qui seront traités dans une publication sur les « variations de forme du bourrelet infracrustal alpin » devant normalement paraître bientôt), voyons *les raisons* qui me font grouper en une Quatrième phase tectogène les diastrophismes transversaux du segment Ossola-Tessin.

Ceux qui apparaissent à l'Ouest de ce segment dérivent plus que probablement de différence de sédimentation et, partant, de différence d'épaisseur de bourrelet infracrustal entre ce segment-ci et le segment contigu valaisan-valdotain. Précisons : dans ce dernier segment, la sédimentation mésozoïque a été certainement beaucoup plus importante que dans l'Ossola-Tessin (il suffit d'examiner quelques cartes géologiques pour s'en rendre compte) et il en est forcément résulté un bourrelet infracrustal plus important, plus épais; il n'y a guère lieu d'en douter, car la formation et l'importance d'un bourrelet sont évidemment fonction de la sédimentation géosynclinale et de la tectogenèse subséquente. Or, comme conséquence de ces différences de bourrelets infracrustaux, lors des ajustements isostatiques, qui ont pu commencer dès l'arrêt des courants subcrustaux créateurs des subductions simploniques et Sesia, et qui ont pu ensuite durer longtemps, il y a eu certainement de très grandes différences entre les soulèvements du segment valaisan-valdotain d'une part, et ceux de l'Ossola-Tessin d'autre part. La preuve en est dans la surrection extraordinairement importante du massif Mont-Rose, qui, avec des pendages inversés sur ses flancs Nord et Sud, domine structurellement de plusieurs milliers de mètres les montagnes de l'Ossola (environ 5 000 m en certains endroits).

Une telle surrection ne s'est pas faite sans un débordement latéral sur le côté oriental, particulièrement abrupt, de la culmination longitudinale que constitue ce massif Mont-Rose; et c'est évidemment à ce débordement latéral que correspond le grand pli transversal d'Antronapiana, représenté par la troisième coupe du dépliant. Pour ce pli transversal, deux remarques très importantes sont à faire. Tout d'abord : les pendages qu'on observe dans les ophiolites et les gneiss encaissants des alentours d'Antronapiana, correspondent tout à fait à la coupe du dépliant; tandis que ces pendages rendent invraisemblables les coupes longitudinales du système Argand-Staub (adopté en principe par Bearth-Blumenthal) où l'inclinaison longitudinale moyenne des nappes du système serait en ces lieux d'environ 15° vers l'Ouest. Ensuite : l'hydrographie de l'Ossola

(où les vallées de Bognanco, d'Antrona et de Macugnaga drainent les eaux de l'Ouest à l'Est) est la négation même du système Argand-Staub; car les recouvrements SB/MR ne sont pas inclinés vers l'Ouest comme le prétend ce système, mais ils le sont vers l'Est, en parfait accord avec l'hydrographie d'une part, avec ma conception d'autre part ([1]).

A l'Est du segment Ossola-Tessin, les diastrophismes transversaux du Splugen et du San-Bernardino sont d'un autre style. Au lieu de charnières arrondies (Mugnalp), ils ont apparemment des formes plus aiguës et semblent être des écailles transversales. Ils dérivent sans doute de la différence d'épaisseur de bourrelet qui a dû exister entre segment Ossola-Tessin et segment grison, mais il est probable qu'ici la pente de la sous-face a été, entre les deux segments, moins abrupte qu'à l'Ouest, et que les ajustements isostatiques ont été accompagnés ici de courants subcrustaux descendant le long de la sous-face inclinée vers l'Est, entraînant des éléments infracrustaux vers l'Est, et créant ainsi, au travers de la croûte terrestre, une subduction latérale. D'où, par ce phénomène concomitant, des formes plus aiguës, des écailles transversales.

Au milieu du segment Ossola-Tessin, il s'est produit des diastrophismes transversaux d'un autre genre. Il semble, en effet, que l'action des courants subcrustaux Ouest-Est précédents s'est manifestée jusqu'ici, en entraînant des éléments infracrustaux vers l'Est et en produisant ainsi une distension et un affaissement transversal connexe. Cette distension a facilité la montée diapirique du magma granodioritique contenu dans le bourrelet sialique à la fin de la troisième phase tectogène; d'où, la bande éruptive transversale du Val Maggia. Et cet affaissement a créé une importante dépression transversale (occupée, remplie aujourd'hui encore par la nappe Verosso-Berisal) dans laquelle ont pu fluer des éléments latéraux du bord oriental; d'où, les quelques plissements transversaux du Val Maggia et du Val Verzasca.

(*) Séance du 14 juin 1965.

([1]) *Cf.* le pli transversal du bord occidental de la nappe Emilius, qui provient aussi d'un ajustement isostatique et d'un écoulement latéral.

(41, *quai Wilson, Genève, Suisse.*)

GÉOLOGIE. — *Découverte du Crétacé moyen et supérieur dans le chaînon des Kef Toumiette (Chaîne calcaire de Petite-Kabylie, Algérie).* Note (*) de MM. **Jean Magne** et **Jean-François Raoult**, transmise par M. Marcel Roubault.

Des levers détaillés et l'étude de la microfaune ont permis, pour la première fois, de caractériser le Turonien dans la Chaîne calcaire de l'Algérie. A ceci s'ajoute également la découverte de l'Hauterivien-Barrémien, du Coniacien et du Santonien, étages qui, jusqu'alors, n'avaient pas été signalés dans ce secteur.

Situés à 35 km au Sud de Skikda (Philippeville), les Kef Toumiette ou « montagnes jumelles », représentent le point culminant de la « Chaîne calcaire » au Sud-Est du col des Oliviers. Cette région fut étudiée par L. Joleaud (1), P. Deleau [(2), (3)] et parcourue par M. Durand Delga, qui signala (4) l'existence de Campano-Maestrichtien, associé à des calcaires jurassiques, dans une des écailles de la zone d'El Kantour, quelques kilomètres à l'Ouest des Kef Toumiette. L'un de nous (J.-F. R.) ayant repris l'étude de ce chaînon, y a découvert trois affleurements de Crétacé supérieur. Nous n'insisterons pas ici sur le Néocomien, déjà signalé (5), qui sous forme de calcaires à silex, à *Nannoconus* ou à Calpionelles, apparaît essentiellement à la K^{at} bou Ferka et au Kef Toumiette nord.

Nous étudierons successivement les faciès observés dans les trois affleurements découverts (*fig.*).

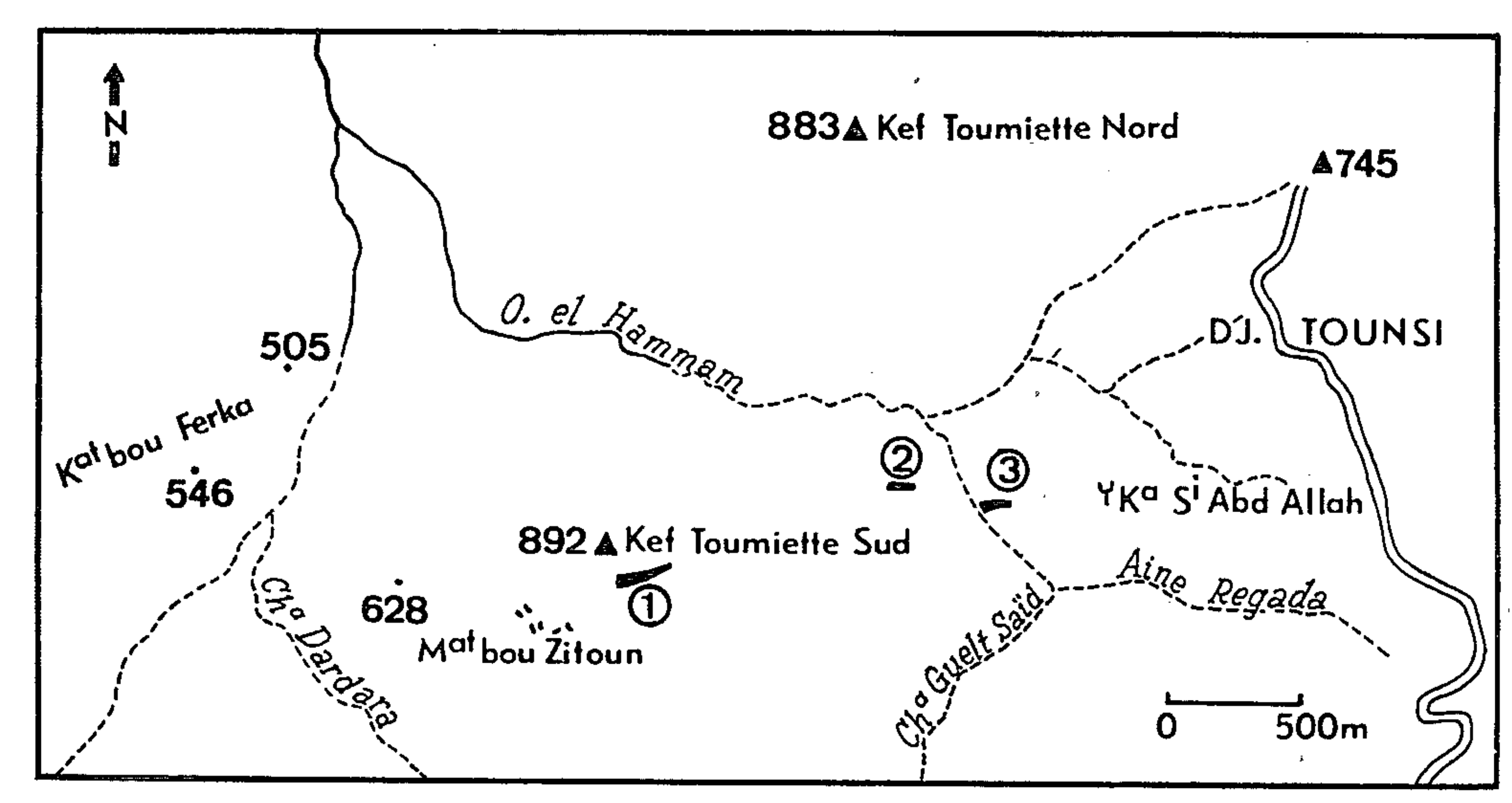
Premier affleurement. — Essentiellement formé de calcaires massifs du Lias inférieur, le Kef Toumiette sud faillé sur son bord méridional y est flanqué d'une zone de copeaux très disloqués, eux-mêmes limités par une grande faille verticale; c'est la « zone faillée du Sud » de P. Deleau (2). Ces copeaux sont constitués de conglomérats et grès permo-triasiques, de dolomies du Trias (?), de calcaires à vermiculations du Muschelkalk, de calcaires graveleux du Lias inférieur et de calcaires à silex du Lias moyen ou supérieur (?).

On observe également, directement appuyés, par faille, sur les calcaires liasiques du Kef Toumiette sud, 2 à 5 m de calcaires fins, gris jaunâtre, fortement diaclasés; la pâte microcristalline contient de nombreux *Nannoconus* cf. *kamptneri* Bronn. et de très petites Globigérines assez rares; ce niveau appartient sans doute à l'Hauterivien-Barrémien.

Enfin, sensiblement au milieu de cette zone tectonisée, apparaissent des calcaires rougeâtres ou jaunâtres, dont l'épaisseur n'excède pas 5 m. Dans la partie orientale de cette lame calcaire verticale furent recueillis de mauvais débris de Bélemnites et quelques *Lamellaptychus beyrichi* (Opp.)? ; le microscope révèle en outre la présence de nombreux Saccocomidés, *Globochæte alpina* Lomb., *Stomiosphæra minutissima* (Col.) Spirillines, etc. : il s'agit de Kimméridgien.

Par contre, d'autres échantillons de même aspect, pris quelques dizaines de mètres plus à l'Ouest, contiennent des associations fort différentes : *Globotruncana helvetica* Bolli assez nombreuses, *Gl.* cf. *angusticarinata* Gand., *Gl.* cf. *sigali* Reichel plus rares, *Dentalina sp.*, Globigérines et Gümbélines. La présence de *Globotruncana helvetica*, repérée tant en lame mince qu'en lavage, caractérise le Turonien, et il s'agit même probablement de Turonien moyen-supérieur. C'est la première fois que cet étage est caractérisé dans la Chaîne calcaire de l'Algérie.

Deuxième affleurement. — Situé entre des calcaires liasiques et un mince conglomérat nummulitique, il est constitué de calcaires argileux gris verdâtre (1 à 2 m); ceux-ci sont assez détritiques et contiennent de nombreux petits quartz anguleux, des micas et quelques grains de glauconie.



Situation des affleurements du Crétacé.

Un lavage révèle la présence de : *Globotruncana* cf. *fornicata* Plumm., *Gl.* gr. *lapparenti* Brotz., *Gl. sp.*, *Globigerina sp.*, *Gumbelina sp.* Par ailleurs, M. J. Sigal signale dans une lame, outre les formes précédentes, les espèces suivantes : *Globotruncana* gr. *arca-convexa* et *Sigalia* (*Gumbelina*) *deflaensis* (Sigal). Ce niveau appartient probablement au Santonien.

Troisième affleurement. — Au pied ouest de la K^{at} S^{i} Abd Allah apparaît une petite écaille calcaire coincée entre des séricitoschistes, au Nord, et des grès permo-triasiques, au Sud. Elle est constituée de calcaires organogènes du Lutétien et de calcaires crétacés. Ceux-ci sont finement lités, de teinte crème, et, comme dans les cas précédents, peu épais : 5 à 7 m; ils montrent également des traces de laminage assez intense. Les divers échantillons récoltés dans ces assises présentent une pâte microcristalline, assez argileuse, sans éléments détritiques notables, à la différence des faciès situés plus à l'Ouest (2e affleurement). Trois types d'associations peuvent être repérés, avec de bas en haut :

— *Nannoconus sp.*, Radiolaires, *Spirillina sp.*, *Patellina sp.*, et débris d'Aptychus. Il s'agit fort probablement de Néocomien.

— Très nombreuses *Pithonella ovalis* (Kauf.) et *P.* cf. *sphærica* (Kauf.), *Globotruncana lapparenti* Brotz., *Gl. coronata* Bolli, *Gl. angusticarinata* Gand., *Gl. linnei* (d'Orb.) et plus rares *Gl.* cf. *sigali* Reich., *Globigerina sp.*, etc. Cette association peut appartenir, soit à du Turonien terminal, soit plus vraisemblablement à du Coniacien.

— Disparition des Pithonelles et présence de : *Globotruncana lapparenti* Brotz., *Gl.* cf. *coronata* Bolli, *Gl.* cf. *fornicata* Plumm., *Gl. sp.*, *Globigerina sp.*, *Gumbelina sp.*, *Stensioina sp.*, etc., déterminations faites sur des formes dégagées. D'après des lames minces, M. J. Sigal signale en outre : *Globotruncana sigali* Reich., *Gl.* cf. *schneegansi* « *præconcavata* » mns., *Reussella szanochæ* (Grzyb.), et quelques formes globuleuses à carènes estompées (fin du phyllum de *Gl. helvetica*). Il s'agit de Coniacien.

En résumé, nous relevons l'existence, dans la Chaîne calcaire de Petite-Kabylie, d'un Hauterivien-Barrémien probable, du Turonien, du Coniacien et du Santonien. A ceci s'ajoutent le Néocomien [(4), (5)] et le Campano-Maestrichtien (4) à *Globotruncana caliciformis* et *Gl.* cf. *stuarti.*

Dans les Kef Toumiette, les niveaux du Crétacé sont fort minces et il n'a pas encore été trouvé de coupes donnant la succession complète des divers étages. C'est un caractère de sédimentation condensée et lacuneuse, mais l'état de dislocation des divers affleurements observés ici ne permet pas de se prononcer sur les transgressions, discordances et même lacunes ayant eu lieu au cours du Crétacé. Ces niveaux paraissent s'être déposés dans certains secteurs privilégiés, mais leur extension a pu être encore réduite au cours d'érosions ultérieures. De toute façon, ces découvertes, infirment l'hypothèse d'une émersion générale de l'Albien à l'Éocène moyen (3); s'il y eut des émersions, celles-ci ne furent que locales.

Précisons enfin que ces faciès crétacés de la Chaîne calcaire diffèrent tout à fait des faciès de type flysch qu'on peut observer dans les zones situées immédiatement au Nord ou au Sud des Kef Toumiette; plusieurs arguments conduisent à y voir la superposition d'unités allochtones, et par suite l'hétéropisme des faciès du Crétacé n'a rien de surprenant.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) L. Joleaud, Montane-Sicardi et Valentin édit., Montpellier, 1912 (*Thèse*, Paris).
(2) P. Deleau, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, 2e série, n° 14, 2 tomes, 1938.
(3) P. Deleau, *Publ. XIXe Congr. géol. int.*, Alger, 1952 (*Monogr. rég. Algérie*, n° 13).
(4) M. Durand Delga, *Bull. Serv. carte géol. Algérie*, 2e série, n° 24, 1955.
(5) J.-F. Raoult, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1965, p. 172.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Géologie Générale, 1, rue Victor Cousin, Paris, 5e.*)

GÉOLOGIE. — *Coupe du jurassique supérieur de l'anticlinal d'Oliva (Province de Valence, Espagne).* Note (*) de M. **Yves Champetier**, transmise par M. Marcel Roubault.

Une coupe détaillée du cœur de l'anticlinal d'Oliva montre une puissante série calcaro-dolomitique où l'Oxfordien à *Perisphinctes* et le Kimméridgien à *Cladocoropsis* sont caractérisés.

L'anticlinal d'Oliva, situé à 8 km au Sud de Gandia, présente l'un des rares affleurements de Jurassique du Levant. Le Jurassique y forme le cœur de l'anticlinal et ne présente pas de couches inférieures à l'Argovien. La coupe ci-dessous a été faite du Nord au Sud, depuis le col séparant le Tosal Gros du Cuatelles, jusqu'au chemin menant aux Casas de Elca. Elle présente les couches suivantes :

1. *Calcaires dolomitiques à Perisphinctes* (100 m environ). — D'aspect sublithographique, ils sont disposés en petits bancs de 50 cm d'épaisseur environ, séparés par de petits niveaux marneux de l'ordre du décimètre. En lame mince, ces calcaires présentent un fond cryptocristallin plus ou moins marneux contenant des restes organiques rares et dispersés (Ostracodes et débris de Lamellibranches). Par contre ces niveaux fournissent de très nombreux Périsphinctidés dont B. Darder Pericas [1] a déjà cité la présence. Les échantillons déterminés par M. R. Enay, permettent de dire que les niveaux les plus bas appartiennent à l'« Argovien » (zone à *Gregoryceras transversarium*) : *Arisphinctes* sp., *Dichotomosphinctes* sp., *Discosphinctes* sp., et *Perisphinctes* s. s. (?) sp. Les niveaux supérieurs contiennent *Divisosphinctes bifurcatus* Qu. (fossile caractéristique de la zone supérieure de l' « Argovien ») et des exemplaires de la zone à *Epipeltoceras bimammatum* (« Rauracien ») : *Ochetoceras* gr. *marantianum* d'Orb.-*semifalcatum* Op., *Epipeltoceras* gr. *semimammatum* Qu.-*berrense* Fav., *Orthosphinctes* gr. *occidentalis* Choffat.

2. *Calcaire magnésien à Térébratules* (3 à 5 m). — D'aspect sublithographique, il apparaît sous le microscope comme étant un calcaire graveleux contenant des Textulariidés, des Lituolidés, des Miliolidés, des Nautiloculines, des Lagénidés ainsi que des Ostracodes. Ce calcaire a livré en outre des exemplaires de *Terebratula zieteni* de Loriol (détermination : Mme Rollet), espèce connue du « Rauracien » au « Séquanien ».

3. *Dolomies et calcaires dolomitiques* (environ 60 m au total). — L'ensemble présente un litage indécis :

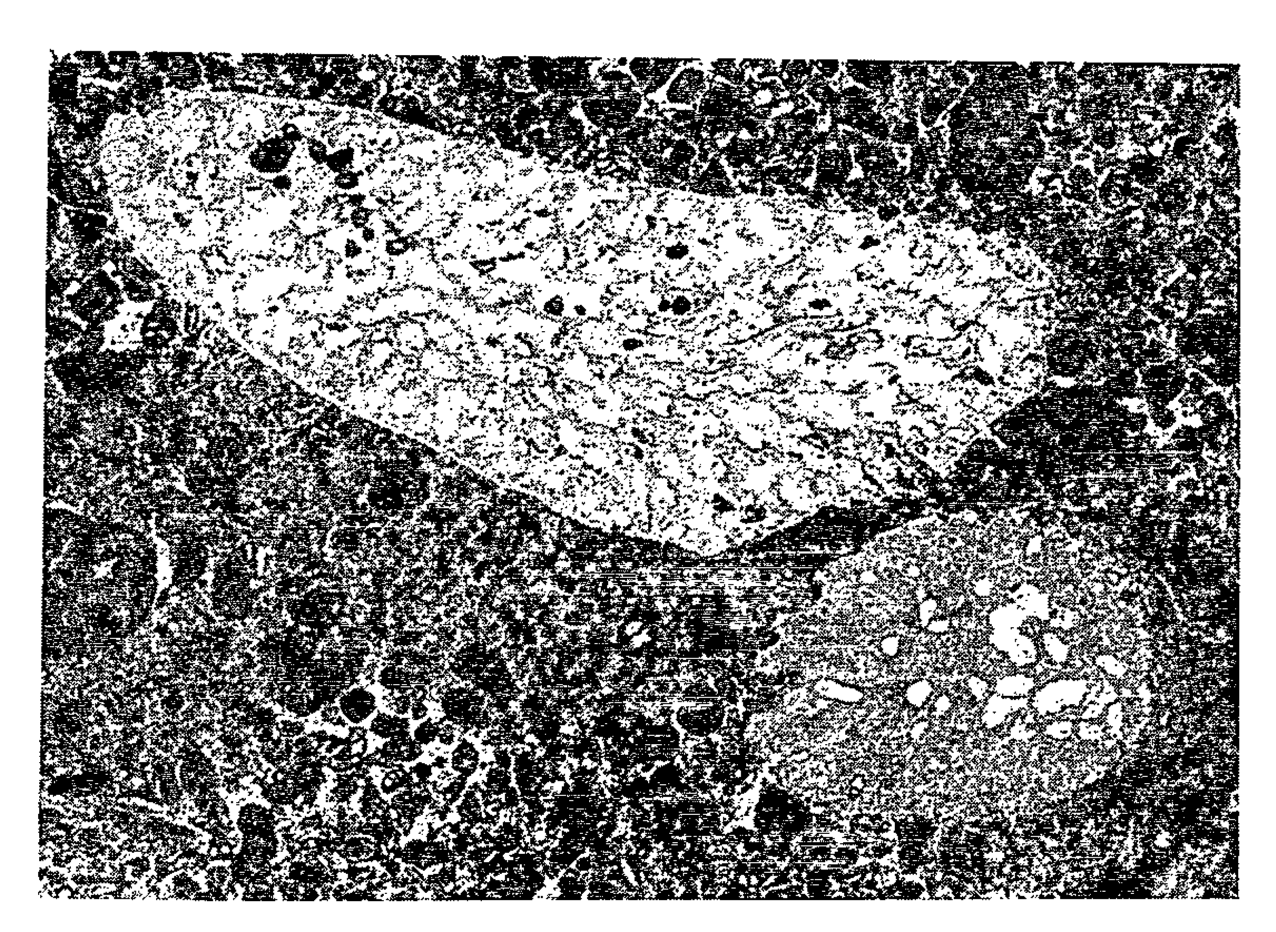
a. Dolomie (30 m environ), très sombre, à rhomboèdres de dolomite jointifs et plus ou moins bien formés.

b. Dolomie calcaire (10 m environ), à cristaux mal formés. Ce niveau, comme le précédent, ne contient aucun reste organique.

c. Calcaire dolomitique passant vers le haut à un *calcaire magnésien* (8 m environ). En lame mince, le calcaire dolomitique montre des rhomboèdres de dolomite mal discernables dans un fond de calcite cryptocristalline. Le calcaire magnésien, dans un fond identique, montre de très rares et très petits quartz détritiques et divers restes organiques : Textulariidés, Lituolidés, Miliolidés, débris de Gastéropodes et de Polypiers.

e. Calcaire graveleux magnésien (5 à 8 m), à ciment constitué de calcite microcristalline. Ce calcaire contient des débris de petites Dasycladacées, des Textulariidés, des Nautiloculines, des piquants d'Oursins ainsi que des débris de Lamellibranches.

4. *Calcaires « en dalles »* (350 à 400 m). — A l'ensemble dolomitique précédent fait suite une puissante série de calcaires gris bleutés, parfaitement stratifiés, en bancs de 1 à 4 m, présentant parfois à leur surface



Cladocoropsis mirabilis Felix.

des restes indéterminables de Lamellibranches et de Gastéropodes, mis en relief par l'érosion. Malgré cette uniformité apparente, l'examen microscopique fait apparaître des différences assez sensibles au sein de cet ensemble dont l'analyse chimique prouve l'assez grande richesse en magnésium.

— 4 m environ de *calcaire dolomitique* à aspect sublithographique, montrant un fond cryptocristallin à Textulariidés, Lituolidés, Miliolidés, Ostracodes, débris de *Clypeina* sp., de Gastéropodes, de Lamellibranches et de Spongiaires, ainsi que des piquants d'Oursins.

— 1,50 m de *calcaire microcristallin dolomitique* à débris de Lamellibranches.

— 2 à 3 m de *calcarénite magnésienne*. Le banc en surface paraît vermiculé par suite de la présence de *Cladocoropsis mirabilis* Felix ([2]). Cet organisme est considéré, dans les Dinarides, comme caractérisant le Kimméridgien inférieur ([3]).

— 7 m de *calcaire dolomitique* à rares rhomboèdres dispersés dans un fond cryptocristallin. Ce calcaire contient des Textulariidés, des Miliolidés, des Nautiloculines, des piquants d'Oursins, des débris de Lamellibranches et de Gastéropodes. Dans la partie supérieure du niveau, les rhomboèdres sont très nombreux et très petits.

— 6 m de *calcaire magnésien* à rares petits quartz détritiques et rhomboèdres de dolomite dispersés dans un fond cryptocristallin. Les restes organiques sont les mêmes que dans les niveaux précédents.

— 1 m de *calcaire* franc comportant les mêmes organismes que ci-dessus auxquels s'ajoutent de petits exemplaires de *Clypeina jurassica* Favre (2). Cette algue est signalée de la base du Kimméridgien jusque dans le Berriasien inférieur.

— 25 à 30 m de *calcaire magnésien*. Le fond cryptocristallin comporte de très rares petits quartz détritiques. Les Ostracodes sont plus nombreux que dans les niveaux précédents.

— 3 m de *calcaire dolomitique* à nombreux rhomboèdres plus ou moins bien formés se détachant sur un fond cryptocristallin. Microfaune : Textulariidés, Miliolidés, débris d'Échinodermes dont des piquants d'Oursins.

— 4 m de *dolomie* à rhomboèdres mal dessinés et jointifs.

— 300 m environ de *calcaires magnésiens graveleux* (20 à 30 m ?) suivis de *calcaires dolomitiques*. La microfaune est assez pauvre et consiste en Miliolidés, Textulariidés Ostracodes et débris d'Échinodermes. Dans le haut de la formation, les calcaires dolomitiques alternent avec des marnes en lits irréguliers et discontinus. Le banc précédant le premier lit marneux, marquant conventionnellement le début du Crétacé, porte à sa surface des « ripple-marks » percés de tubes de vers.

Avec les calcaires « en dalles » se termine la sédimentation chimique. Celle-ci est remplacée par une sédimentation marno-détritique, en grande partie néocomienne. Sa base (plus de 80 m) reste mal datée, l'on en trouvera ci-après la description.

5. *Série marno-calcaro-gréseuse :*

— 0,60 m de *marnes* brunes sableuses à tourmaline et muscovite.

— 1,50 m de *grès calcaire* à tourmaline et muscovite. Grains de quartz anguleux, corrodés, fracturés, à extinction onduleuse, dans un ciment calcaire. Le ciment contient des Textulariidés, des débris de *Clypeina* sp. La muscovite est très rare et à extinction onduleuse.

— 0,50 m de *calcarénite* à ciment calcaire microcristallin contenant quelques quartz et de nombreux organismes : Textulariidés, Miliolidés, Nautiloculines, fragments roulés de *Pseudocyclamina* sp., de *Clypeina* sp., de Gastéropodes et d'Algues indéterminées.

— 0,70 m de *marnes* brunes.

— 0,70 m de *grès calcaire* à ciment microcristallin; les quartz sont anguleux et corrodés, parfois entourés d'une enveloppe oolithique. Les grains de tourmaline sont assez nombreux. Microfaune : Textulariidés, Miliolidés, Nautiloculines, Acicularia, débris de Codiacées, piquants d'Oursins, débris roulés de *Trocholina* cf. *alpina* Leupold.

— 10 m de *marno-calcaire et marnes* très éboulés et ravinés.

— 1 m de *calcaire oolithique*. Le ciment est cryptocristallin et contient de rares quartz anguleux, le plus souvent à enveloppe oolithique. Il en est de même des restes organiques, qui sont semblables à ceux du niveau de grès précédent.

— 50 à 70 m de *marnes* contenant à la base un petit niveau de calcaire sableux. Ces marnes ont livré une Térébratule indéterminable.

— 3,50 m de *calcaire argileux* à cristaux de calcite disséminés dans un fond marneux cryptocristallin contenant de nombreux organismes : Miliolidés, Lituolidés, Textulariidés, débris d'Algues et *Pseudocyclammina* cf. *lituus* Yokoyama (Kimméridgien-Néocomien).

Enfin, au-dessus, se trouve le premier niveau daté du Néocomien, représenté par 5,50 m de *calcarénite* contenant *Pycnoporidium lobatum* Yabe et Toyama (2) (Valanginien-Hauterivien). Malgré leur grande analogie de faciès avec le Néocomien, il n'est pas exclu que les niveaux détritiques précédents puissent appartenir en totalité ou en partie au Malm. Il est d'ailleurs connu depuis 1960 (4) que des faciès comparables observés à la Querola près d'Alcoy, sont datés par des Polypiers coloniaux du Portlandien.

Conclusion. — La base de la série jurassique (termes 1 et 2) de l'anticlinal d'Oliva appartient à l'Oxfordien supérieur (au sens d'Arkell), Ammonites et Brachiopodes permettant de caractériser l'« Argovien » et le « Rauracien-Séquanien ». Le Kimméridgien est caractérisé à la base du terme 4 par d'abondantes *Cladocoropsis mirabilis* Félix. C'est à ma connaissance la première mention de cet organisme en Méditerranée occidentale. Mais l'on sait que, dans les Dinarides, il abonde dans le Kimméridgien inférieur. Le sommet de la série jurassique reste mal daté. Il doit être logiquement représenté par la partie supérieure du terme 4, sans exclure que comme à la Querola ([4]) il s'étende à la base des faciès détritiques (terme 5). Ce dernier terme peut représenter une partie du Portlandien et le Crétacé tout à fait inférieur.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) B. Darder Pericas, *Bol. Inst. geol. y min. España*, 57, 1945, p. 77-95.

([2]) Le Docteur Elliott a effectué de précieuses déterminations.

([3]) P. Celet, *Ann. géol. Pays helléniques*, Athènes, 13, 1962, p. 112.

([4]) R. Busnardo et M. Durand-Delga, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 2, 1960, p. 278-287.

(*Faculté des Sciences de Nancy,*
Département des Sciences de la Terre
et *Groupe Paul Fallot, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Sur un décrochement horizontal tardif du socle dans la région méridionale de la zone des massifs cristallins externes (massif de l'Argentera, Alpes-Maritimes).* Note (*) de M. **Jean Vernet**, transmise par M. Léon Moret.

Certaines particularités de structures nouvellement observées aux bordures Nord et Sud des affleurements du socle du massif de l'Argentera conduisent à voir dans la grande faille de Bersezio un accident de décrochement horizontal du socle. L'accident tardif a affecté un socle déjà soulevé et plissé. Par déplacement relatif vers le Nord-Ouest de la partie Ouest du massif, celui-ci a subi une déformation conforme à la disposition locale de la chaîne (allongement et courbure).

C. Sturani [1] a mis en évidence, dans la vallée de la Stura, à la bordure Nord du socle du massif de l'Argentera et au voisinage immédiat, au Sud-Ouest de la grande faille de Bersezio, l'existence d'une écaille cristalline, le « coin listrique du vallon de Molino Vecchio ». Il s'agit d'une lame de quelques centaines de mètres d'extension visible, dirigée ENE-WSW et séparée par 200 à 300 m de Trias calcaire de la bordure normale du socle. Celle-ci, régulièrement revêtue de sa pellicule de quartzites du Trias basal, s'enfonce vers le Nord - Nord-Ouest sous un angle de 40° environ.

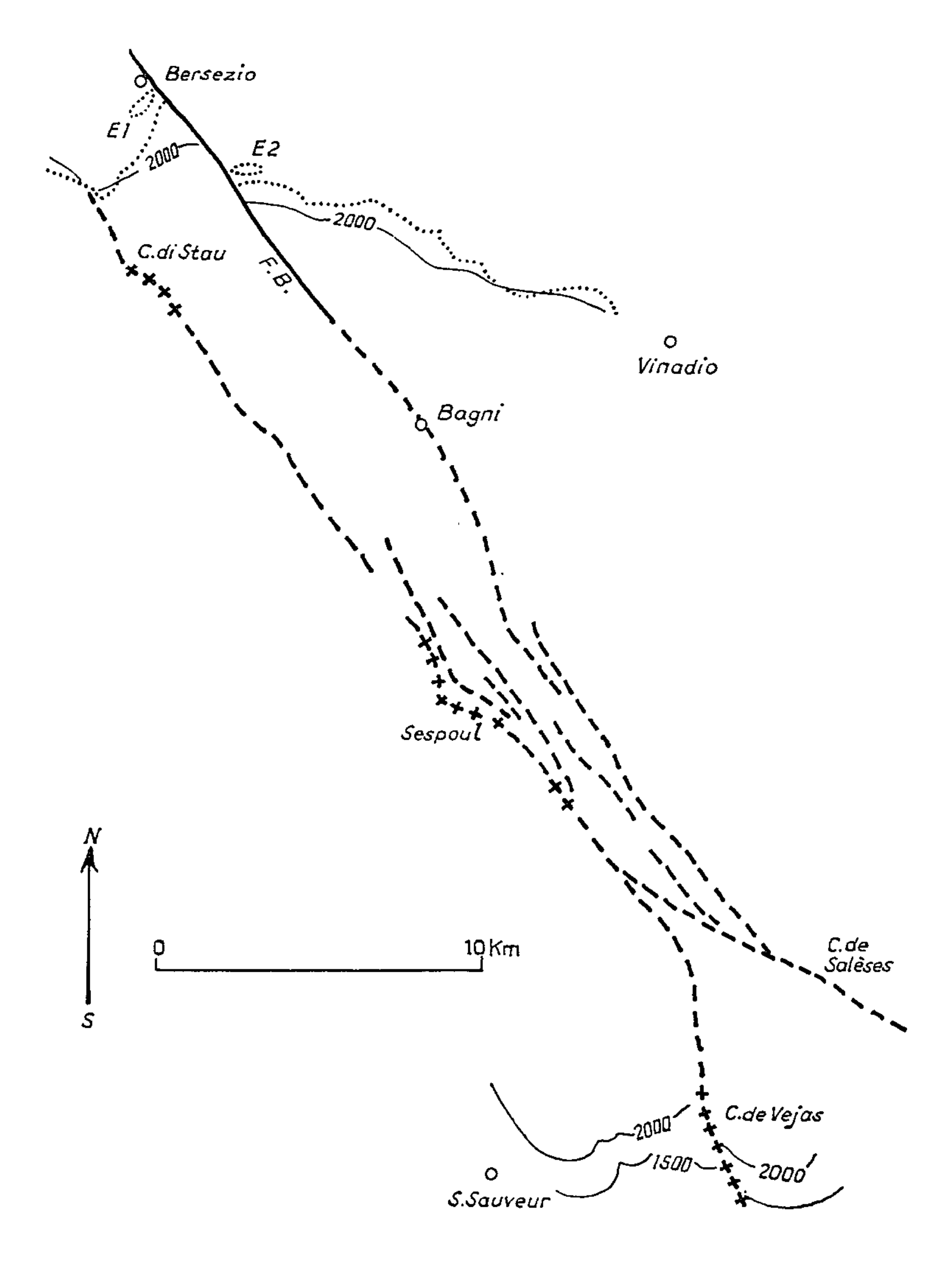
Or j'ai pu observer que du côté Nord-Est de la faille de Bersezio les structures de bordure du massif se retrouvaient avec tout un ensemble d'aspects très fidèlement semblables, à des niveaux d'altitude très voisins (1400 à 1600 m, au lieu de 1500 à 1700), mais déplacés de 3 km vers le Sud-Est. On peut voir d'une part, au Nord, une lame cristalline de dimension analogue à la première; c'est elle qui est en contact avec du Jurassique moyen, sur son flanc Nord, au talus de la route de la Stura, et non la masse du socle : celle-ci ne se trouve, vers le Sud, qu'après 200 à 300 m de calcaires et cargneules du Trias, régulièrement revêtue de la pellicule quartzitique et plongeant au Nord ou au Nord - Nord-Ouest sous un angle de 40 à 50°.

On peut remarquer par ailleurs que la faille de Bersezio a une direction très rectiligne sur tout le long parcours qu'on est conduit à lui assigner depuis le vallon de Roburent, au Nord-Ouest, jusqu'au Sud-Est de Bagni, à l'intérieur du massif de l'Argentera.

Un décrochement horizontal, qu'on peut évaluer à 3 km, a donc dû affecter le socle. Il y semble même bien exprimé et rend compte de la production secondaire d'un important rejet vertical du fait de l'inclinaison de la surface du socle gauchi parallèlement à sa direction. De plus, le décrochement est nécessairement *postérieur* au gauchissement et à l'écaillage de la bordure.

La faille de Bersezio se prolonge à travers le massif de l'Argentera. On voit là que les mylonites intracristallines avec lesquelles elle vient coïncider sont étroitement liées au réseau des synclinaux qui dessinent

les grandes unités du soulèvement et dont j'ai précédemment montré l'existence ([3]). Je précise que de nouvelles observations que j'ai pu faire dans ce domaine viennent également confirmer et même étendre la notion ici d'un plissement profond, par la mise en évidence d'une part de déformations intérieures au socle (abaissement tectonique du toit du granite au passage du synclinal du col de Salèses-la Minière, dans le vallon de Salèses), d'autre part, grâce à la découverte de lambeaux de couverture (Trias), de creux synclinaux directement observables à la surface structurale du socle et encore très importants à distance de la région ombi-



Relation de la faille de Bersezio avec les synclinaux intérieurs du massif de l'Argentera et leurs zones mylonitiques intracristallines.

1500, 2000 : courbes de niveau de la surface structurale du socle antétriasique aux bordures. Limites d'affleurements du socle en pointillé. Tiretés : synclinaux et zones mylonitiques associées (les croisillons indiquent la présence de Trias). F. B., faille de Bersezio; E_1, coin listrique de Molino Vecchio; E_2, écaille cristalline homologue.

licale centrale de Sespoul (jusqu'à un millier de mètres au Sud-Est du colle di Stau).

Les mylonites intéressées par la faille de Bersezio forment un faisceau serré d'éléments subparallèles dans toute une région centrale du massif. L'élément le mieux défini de ceux-ci comme synclinal alpin, grâce à son Trias, le synclinal de Sespoul-col de Vejas, sort des affleurements du massif à leur bordure Sud, peu au Sud du col de Vejas. Or une étude structurale antérieure m'avait permis de mettre en évidence un décalage de la bordure de part et d'autre du synclinal, fait laissé alors sans interprétation. Le décalage, de même sens que celui de la bordure Nord de part et d'autre de la faille de Bersezio, est cependant plus faible.

On est conduit à penser que, guidé par le faisceau préexistant des zones mylonitiques d'origine synclinale, le décrochement tardif, intéressant tout le massif, a entraîné dans un mouvement relatif vers le Nord-Ouest sa partie Ouest. Il s'est produit un amortissement du déplacement relatif en allant vers le Sud-Est, en même temps qu'un jeu de feuillets se substituait dans cette direction au mouvement en bloc trahi au Nord-Ouest par la faille de Bersezio.

L'extension de l'accident est grande. C. Sturani a montré que, vers le Nord-Ouest, la faille de Bersezio devait trouver sa suite dans celle de Roburent, définie dans *la couverture* charriée par M. Gidon.

On remarque qu'il n'est pas nécessaire qu'à un déplacement horizontal dans le socle corresponde un déplacement horizontal dans la couverture qui, non solidaire, a pu simplement se soulever d'un côté et s'affaisser de l'autre, en fonction du glissement de l'intumescence sous elle.

Par sa position et son sens, le décrochement est caractéristique dans la chaîne. Il contribue à l'allongement du massif de l'Argentera dans la direction de la chaîne, et déforme le massif dans un sens tendant aussi à lui en faire épouser la courbure. Apparaissant comme une manifestation tectonique d'un phénomène orogénique distinct de ceux qui, générateurs de compressions, ont soulevé et plissé le socle, on peut se demander s'il ne présente pas un rapport très direct avec la courbure de la chaîne, et peut-être plus précisément avec une accentuation de celle-ci.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

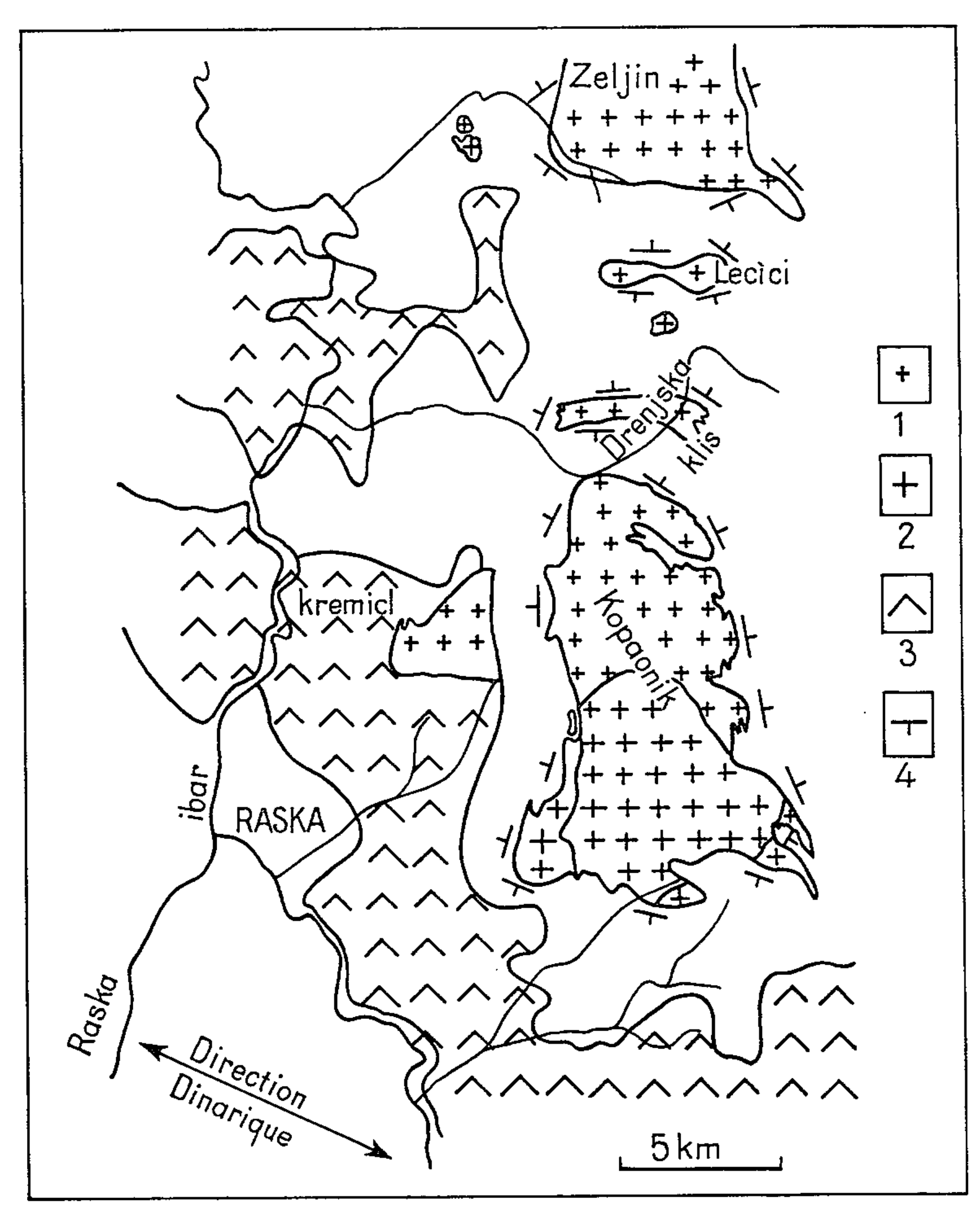
(1) *Mem. Ist. Geol. e Mineral. Univ. Padova*, 22, 1962.

(2) C. Sturani, *Trav. Labo. Géol. Fac. Sci. Grenoble*, 1963, p. 102.

(3) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1696.

(*Institut Dolomieu, Géologie-Minéralogie, Grenoble, Isère.*)

de la phase plastique ([4]) sont peu accusées; cette absence de structuration interne n'est pas sans rappeler les descriptions de E. Cloos ([5]) pour la Sierra Nevada de Californie ou de H. Cloos et K. Chudoba ([6]) pour les massifs de Brandberg et d'Erongo (Sud-Ouest africain). Le batholite du Kopaonik est entouré par une auréole de métamorphisme; cette dernière, étroite, intéresse surtout le Primaire déjà métamorphique.



Carte schématique de la région du Kopaonik montrant la tectonique liée aux plutons. 1, granodiorites à structure normale; 2, granodiorites à structure porphyroïde; 3, coulées dacito-andésitiques; 4, pendage moyen.

Cependant, dans la vallée de Sebrenac, le métamorphisme de contact est net, affectant une série de flysch dans laquelle se développent de beaux cipolins : cette série métamorphique passe latéralement au flysch crétacé. C'est également le cas au Sud-Est, dans la vallée de la Duboka, où des calcaires à rudistes sont fortement recristallisés. De même on attribue aux granodiorites les minéralisations de plomb et zinc exploitées dans la région de Trepca, Belo-Brdo et Vojetin.

GÉOLOGIE STRUCTURALE. — *Sur la mise en place des plutons granodioritiques du Kopaonik (Serbie centrale, Yougoslavie); rôle tectonique et morphologique.* Note (*) de M. **Jean-Paul Rampnoux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude des plutons granodioritiques tertiaires du Kopaonik et de leurs relations avec les terrains encaissants met en évidence une tectonique et une morphologie particulières liées à un mouvement ascendant selon un mode diapirique au moment de leur mise en place.

Le massif du Kopaonik, situé entre la vallée de l'Ibar à l'Ouest et les vallées de la Toplica et de la Rasina à l'Est, forme avec le massif de Željin une ligne de crête orientée Nord-Sud s'étendant de la Zapada-Morava au Nord, à la région de Trepca au Sud. Ce massif, par son altitude (Pancicev vrg. 2 017 m) et son ampleur, tranche dans une région d'altitude moyenne de 1000 à 1100 m.

La série stratigraphique de la région comprend un Primaire formé de terrains métamorphiques (série des Velès de Kosmatt (1) dont l'âge est discuté, précambrien pour les uns, en partie silurien pour les autres). Sur ce socle reposent les ophiolites constituées par des péridotites serpentinisées et leur cortège pétrographique passant verticalement et latéralement à la formation diabase-radiolarite datée du Jurassique terminal. Le Trias semble ne pas exister sous la formation ophiolitique, mais il apparaît plus à l'Ouest (région de Novi-Pazar, Sjenica). Ces ophiolites sont elles-mêmes recouvertes en discordance (phase du Crétacé inférieur) par le Crétacé supérieur représenté surtout par des faciès flyschs (2).

Au début du Nummulitique, la région est plissée, comme toutes les Dinarides internes, suivant des directions Nord-Ouest - Sud-Est.

En discordance se forment des bassins molassiques continentaux d'âge oligomiocène : limités généralement par des failles Nord-Ouest - Sud-Est et Sud-Ouest - Nord-Est (intrafosses). Cette fin d'évolution géologique de la région est accompagnée d'une part des éruptions dacito-andésitiques (miocènes) ou même basaltiques (plio-quaternaires) et d'autre part des instrusions granodioritiques auxquelles appartient le Kopaonik.

Nature des plutons. — Le pluton du Kopaonik affleure sur environ 150 km², flanqué au Nord par des petites apophyses (Drenjask Klissura, Pecići) et également par le massif important de Željin. Ces plutons sont essentiellement constitués par des granodiorites à biotite et amphiboles pouvant passer à des diorites [apophyse orientale de Métode-Sebrenac par exemple (3)].

Ces granodiorites présentent deux structures pétrographiques; au cœur la structure est porphyroïde (région de Kamena Glava), les porphyroblastes pouvant atteindre 5 à 7 cm; par contre, en bordure et vers le Nord, la structure est de type grenu normal ; il en est de même dans les apophyses septentrionales. On observe peu d'indices d'une « tectonique du granite » (Granit tektonik de H. Cloos), en particulier les caractéristiques

Position morphologique. — Les affleurements granodioritiques (Kopaonik, Željin, etc.) sont de direction Nord-Sud, donc obliques par rapport aux structures géologiques de la région qui, orientées Nord-Ouest - Sud-Est, sont typiquement dinariques;

Par exemple de l'Ouest à l'Est, l'accident chevauchant de Novi-Pazar-Benjika, les plis isoclinaux de la région de Raška, les écailles du versant Est du Kopaonik, et le chevauchement de Sudimlje-Blaževo.

Ceci montre l'indépendance de la mise en place des granodiorites par rapport aux plissements et aux accidents tangentiels.

D'autre part, l'étude des rapports des terrains encaissants avec les batholites montre que la montée de ceux-ci a modifié profondément la structure et la morphologie de la région. En effet, le séries encaissantes sont redressées vigoureusement au contact des granodiorites (ainsi qu'en témoignent les pendages) (*fig.*). Notamment, le long de la route de Rudnica à Suvo-Rudiste, non seulement le Primaire, plissoté vigoureusement, et les ophiolites, mais encore les coulées andésitiques du Miocène entourent périclinalement le bord sud du batholite du Kopaonik avec un pendage moyen de 60°; ainsi s'observe l'antériorité des andésites par rapport aux granodiorites. Il en est de même au Sud-Est et à l'Est : les écailles constituées principalement de flysch sont redressées ainsi que les couches lacutres miocènes de Vojetin et de Belo-Brdo.

Au Nord, la succession des batholites du Kopaonik, Drenjska Klissura, Pecici et Željin entraîne une série de gouttières synclinales transverses de direction Ouest-Est, dans lesquelles affleure le Primaire recouvert en certains endroits par les ophiolites (région de Josaniscka Banja, Vojmilovici, Kavanj); ces synclinaux alternent avec les dômes à cœur granodioritiques en position par conséquent anticlinale.

Cette tectonique ployante, liée aux batholites, est postérieure aux plissements et accidents tangentiels de direction dinarique Nord-Ouest - Sud-Est qu'elle déforme. Son âge se précise du fait qu'elle affecte les terrains du Miocène moyen du bassin de Baljevac-Jarando ([7]) et que d'ailleurs elle intéresse les coulées andésitiques miocènes; sa mise est sans doute de la fin du Miocène. Cette tectonique relativement récente donne du point de vue morphologique un relief conforme où les anticlinaux constituent des massifs élevés (Kopaonik, Željin), au cœur desquels les granodiorites plus tendres sont parfois dégagés en combes peu évoluées.

La position des granodiorites est caractéristique : ces roches sécantes par rapport aux plis et accidents tangentiels dinariques sont concordantes avec la tectonique ployante dont il vient d'être question. On doit conclure, soit que les granodiorites sont mises en place dans les anticlinaux, soit que les anticlinaux sont dus aux granodiorites. La remarquable concordance structurale entre les plutons et les différents anticlinaux incline

à choisir la deuxième solution car, dans la première hypothèse, une certaine discordance devrait se manifester entre la structure des roches encaissantes et le pluton.

Il semble donc que ce soit la mise en place du matériel magmatique qui soit à l'origine de ces structures par un mouvement ascendant que H. Cloos et d'autres auteurs ont décrit aux U. S. A. et en Afrique du Sud par exemple; bref que les granodiorites du Kopaonik et de la région forment des batholites diapirs, tels que les a définis C. E. Wegmann (8). D'ailleurs le sommet du batholite du Kopaonik a dû monter assez près de la surface du sol car, dans la région de Kremici (Est de Raska), les granodiorites arrivent au contact des coulées andésitiques qu'elles métamorphisent (recristallations diverses) et qu'elle minéralisent. Les plutons du Kopaonil sont donc, non seulement des batholites diapirs, mais encore des massifs subvolcaniques (4) ou « Vulkan pluton » dans la terminologie de H. Cloos (9) dont la mise en place a donc considérablement modifié la tectonique de la région (10).

(*) Séance du 9 juin 1965.

(1) F. KOSMATT, *Geologie der Balkanhalbinsel* (*Die Kriegschauplactze*, Heft 12, Berlin, 1924).

(2) J. P. RAMPNOUS, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 6, 1964 (sous presse).

(3) B. CIRIC, *Tercijarni tektonski i magmatski pokreti na Kopaoniku Separatm Otisak iz Zbornika* (*II Kongres geologa F. N. R. J.*, Sarajevo, 1957).

(4) E. RAGUIN, *Géologie du Granite*, Masson, Paris, 1957.

(5) E. CLOOS, *Structure of Sierra Nevada Batholith* (*XVIth Internat. geol. Congress Washington*, Guidebook, 16, 1933, p. 40).

(6) H. CLOOS et K. CHUDOBA, *Neues Jahrbuch für miner geol. und Pal.*, Beilage, Bd Abt B, 1931, p. 130.

(7) A. CIRIO, *Uber den Fund der Art Mastodon* (*Bunolophodon angusti, dens. Cuv. f subtapiroïdea Schles*) *in der Braunkolifengrube « Jarando » bei Raska* (*Vesnik XX*, Beograd, 1962, p. 103-104).

(8) C. E. WEGMANN, *C. R. Soc. geol. Finlande*, n° 3, 1930, p. 1-19.

(9) R. CLOOS, *Einführung in die geologie*, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1963.

(10) Le problème des relations entre les granodiorites et les roches volcanique est développé dans une Note sous presse [B. CIRIC et J. P. RAMPNOUX, *Les phénomènes magmatiques tertiaires du Kopaoniklave*) (*C. R. somm.* (*Yougos Soc. Géol. Fr.*, juin 1965)].

(*Laboratoire de Géologie,*
C. S. U. d'Orléans, Château de la Source, par Olivet, Loiret.)

TECTONIQUE. — *Remarques sur la tectonique des Pyrénées centrales.* Note (*) de M. **Pierre Souquet**, transmise par M. Marcel Casteras.

Dans une étude du versant Sud des Pyrénées occidentales, J. Ph. Mangin [1] a proposé d'expliquer la formation de la chaîne pyrénéenne par l'écoulement par gravité de la couverture posthercynienne, du fait d'un exhaussement de la Zone primaire axiale entre deux zones bordières déclives. Cette hypothèse qui s'accorde avec les dispositifs tectoniques superficiels de la partie occidentale du versant Sud, ne peut être généralisée, car sur la partie centrale de ce même versant Sud la tectonique de la couverture se révèle directement commandée par le jeu de masses hercyniennes sous-jacentes, suivant une articulation sans doute applicable à l'ensemble de la chaîne.

Sur le versant Sud des Pyrénées centrales le socle est inconnu en affleurement. Mais son rôle tectonique peut se déduire de l'étude de l'influence de ses cassures et de ses flexures sur les déformations de la couverture.

De la disposition de la Zone axiale qui se montre surélevée par rapport au versant Sud, lui-même soulevé par rapport au massif de l'Èbre, aujourd'hui enseveli sous une épaisse série tertiaire, on peut conclure que, sur le versant Sud, le socle est morcelé par des fractures longitudinales. Par ailleurs j'ai récemment montré [2] qu'au moment du dépôt de sa couverture le socle sud-pyrénéen supportait un bassin de subsidence, bordé à l'Ouest, approximativement au méridien de la vallée de l'Esera, par une plate-forme épicontinentale. Située au Sud du sillon subsident du Flysch nord-pyrénéen, celle-ci s'étendait sur le massif de l'Èbre, sur le versant Sud et sur la Zone axiale. Il m'est ainsi apparu que la Zone sud-pyrénéenne, avec ses brusques terminaisons, se localise sur l'emplacement de l'ancien bassin sédimentaire auquel elle doit les particularités de sa série stratigraphique. Bien que décollée au niveau du Trias, ainsi que P. Misch [3] l'a démontré, la série sud-pyrénéenne n'a donc subi aucun déplacement notable. Elle est seulement, dans son ensemble, déversée vers le Nord sur la Zone axiale et sur sa couverture. Elle se montre en même temps affectée par des accidents profonds, subverticaux ou déversés au Nord, qui coexistent avec de simples chevauchements de couverture, eux couchés au Sud. Dans la Zone des Sierras marginales la plupart des plis sont chevauchants en direction du Sud, à la faveur d'un décollement généralisé au niveau du Trias. Mais il s'est révélé [2] que ces plis s'ordonnent en rides concaves vers le Nord, moulées sur les bordures de l'ancien bassin de sédimentation. Il apparaît donc qu'à l'Est de la vallée de l'Esera le socle a joué un rôle fondamental dans les plissements. A mon sens, son morcellement et son déplacement d'ensemble vers le

Nord pourraient expliquer la coexistence dans la couverture, passive et décollée, d'accidents chevauchants, les uns vers le Nord, les autres vers le Sud.

Les mouvements du tréfonds, ici invoqués, s'avèrent comparables à ceux que M. Casteras ([4]) a mis en évidence sur le versant Nord du même secteur central des Pyrénées. Mais sur ce versant le bâti hercynien vient en affleurement dans de grands plis de fond qui se relayent en avant de la Zone axiale; et, du fait de ces saillies du socle, la couverture s'est entièrement conformée au jeu des masses hercyniennes dans des plis de revêtement, uniformément déversés vers le Nord.

A l'Ouest de la vallée de l'Esera, c'est-à-dire sur le domaine de la plateforme, la Zone des Sierras ne comporte plus qu'une ride unique, rectiligne, qui s'allonge, au Nord de Huesca, suivant une direction sensiblement Est-Ouest, parallèle à l'axe de la chaîne. A la suite de G. Selzer ([5]), A. Almela et J. M. Rios ([6]) y ont décrit des dislocations tangentielles, avec des chevauchements dirigés au Sud, qui, en l'absence de tout pointement du socle, traduisent un décollement généralisé au niveau du Trias. Cependant l'exemple de la coupe de la vallée du Gallego suffit à démontrer l'existence dans la couverture de cassures héritées du socle. En amont de Riglos s'observe une série crétacée et nummulitique renversée, plongeant de 60° au Nord, en contact le long d'une faille subverticale avec les dépôts continentaux de l'Oligocène qui masquent le socle effondré du massif de l'Èbre. Les deux lèvres de la faille sont chevauchées par un empilement de trois plis couchés. Ceux-ci s'enracinent à faible distance au Nord et se déversent au Sud, jusque sur les conglomérats oligocènes des Mallos de Riglos dont les premiers bancs sont plissés, tandis que les derniers viennent en discordance. Les chevauchements de couverture et la sédimentation détritique syntectonique de la Zone des Sierras ne sauraient donc masquer complètement le jeu des compartiments du socle qui a auparavant surélevé le domaine sud-pyrénéen par rapport au massif de l'Èbre et qui a provoqué un intense plissement de la couverture, ailleurs moins sollicitée.

Les terrains qui forment les Sierras s'enfoncent au Nord sous le Tertiaire de l'aire synclinale de l'Aragon. Ils réapparaissent dans la couverture de la Zone axiale pyrénéenne, où des modifications stratigraphiques ont entraîné la disparition du Trias à la base d'une série qui comporte des calcaires du Crétacé supérieur, des grès sénoniens, des calcaires et un Flysch nummulitiques. Cette couverture se suit régulièrement sur la bordure de la Zone axiale, du massif du Mont-Perdu au Pic d'Anie, où elle retombe au Nord, en une vaste coupole qui enveloppe périclinalement la Zone axiale à sa terminaison. En outre, la série présente sur toute son étendue une succession uniforme et elle porte, dans ses relations avec son substratum, les signes des transgressions cénomaniennes et santoniennes, reconnues sur tout le versant Sud ([2]). On peut donc affirmer,

sans nier l'existence d'accidents locaux, que la couverture de la Zone axiale est en contact stratigraphique normal avec son substratum. Des glissements au Sud y sont cependant connus. Le plus important se manifeste dans le massif du Mont-Perdu, où il intéresse la couverture et le matériel paléozoïque souple de la nappe de recouvrement de Gavarnie. On sait (7) qu'il s'agit là d'un chevauchement qui s'enracine sur son front et qui résulte d'une avancée vers le Nord de blocs d'un socle sud-pyrénéen moins surélevé que la Zone axiale elle-même. De comparables refoulements de la couverture, avec décollements dans la masse des grès sénoniens, s'observent jusqu'à la terminaison de la Zone axiale, dans les chaînons de la Telera, de la Collarada et du Visaurin, si bien que dans sa partie occidentale, où le matériel paléozoïque souple prédomine (8), la Zone axiale paraît surélevée et en même temps sapée à sa base par l'avancée au Nord d'un socle profond.

Les mouvements vers le Sud s'atténuent au-delà de la terminaison de la zone axiale; mais ils sont alors relayés, plus au Nord, par le déversement de la ride de fond des massifs paléozoïques d'Igounce et de Mendibelza (9) qui rejaillissent à leur tour vers le Sud, par-dessus la couverture de la Zone axiale. L'uniformité de ce déversement au Sud des édifices paléozoïques souples et de leur couverture traduit le rôle actif du socle profond dans les plissements et me paraît témoigner en faveur de l'hypothèse de son déplacement vers le Nord.

Les lignes directrices de la chaîne, constantes depuis la Méditerranée, sont bouleversées plus à l'Ouest, à hauteur du bassin de Saint-Jean-Pied-de-Port, par des dislocations transverses d'une importance supérieure à celles qui ont été reconnues au méridien de l'Esera. Une nouvelle saillie du matériel induré du socle réalise, en effet, dans les massifs primaires du pays basque occidental un dispositif analogue à celui du versant Nord des Pyrénées centrales. Les observations de P. Lamare (10) traduisent ici encore un déversement général au Nord, déversement qui se révèle, de ce fait, lié aux affleurements des formations indurées du socle.

Au terme de la présente analyse les Pyrénées offrent l'image structurale d'une chaîne dont le socle est morcelé en plis de fond qui se relayent vers le Nord et qui présentent un ennoyage général en direction de l'Ouest. Les régions où les éléments du socle viennent en affleurement, le versant Nord des Pyrénées centrales comme le Pays basque occidental, se caractérisent par un déversement général au Nord et par un plissement de la couverture suivant une tectonique de revêtement. Sur le versant Sud, où les saillies du socle sont moins accusées, le déversement au Nord est moins constant. La couverture, décollée partout où elle débute avec du Trias, épouse encore le jeu des masses profondes, en se plissant plus intensément sur les lignes de dislocations du socle; mais elle participe en même temps, d'une manière passive, à des mouvements en retour vers le Sud, d'autant plus intenses que le socle est plus profond. Plus à l'Ouest, du fait

de l'ennoyage de la chaîne, la partie occidentale des Pyrénées montre, jusqu'à la dislocation transverse de Saint-Jean-Pied-de-Port, des ensembles paléozoïques souples qui, avec leur couverture, se déversent passivement vers le Sud. Tout se passe donc comme si les dispositifs structuraux des Pyrénées résultaient d'une surrection de plis de fond et d'une poussée au Nord, exercée sur un édifice au sein duquel la distribution des contraintes et le comportement tectonique du matériel plissé varieraient en fonction d'un ennoyage général en direction de l'Ouest.

Les mouvements du tréfonds, agissant suivant ce seul modèle, ne suffisent sans doute pas à expliquer le mécanisme de l'orogénèse pyrénéenne qui a vu se succéder des mouvements dont les caractères et l'enchaînement sont encore imparfaitement connus. Mais les mouvements du tréfonds s'avèrent, même sur le versant sud-pyrénéen, l'agent essentiel de la tectogénèse, si bien que les Pyrénées constituent, ainsi que Ch. Jacob l'avait noté dès 1930 (11), « exclusivement une chaîne de fond, où tout est commandé par les mouvements du socle », la couverture et le Primaire non induré épousant ces mouvements ou subissant leur influence.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) J. Ph. Mangin, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, 1959, p. 27.
(2) P. Souquet, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1450.
(3) P. Misch, *Abh. Ges. Wiss. Göttingen Math.-Phys.*, K. 1, 12, 1934, p. 1-168.
(4) M. Casteras, *Bull. Carte géol. Fr.*, 37, 1933, p. 509-515.
(5) G. Selzer, *Neues Jahrb. für Min. Pal. und Geol.*, 71, 1934, p. 370-406.
(6) A. Almela y J. M. Rios, *Primer Cong. intern. Est. Pireñaicos*, Zaragoza, 1951, 28 pages, 1 carte au 1/150 000.
(7) P. Souquet, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4358.
(8) R. Mirouse, *Thèse*, Toulouse, ronéotypée, 1962, 672 pages, carte 1/50 000.
(9) M. Casteras, *Congrès géol. intern.*, Section XIII, fasc. XIV, p. 174-175.
(10) P. Lamare, *Mém. Soc. géol. Fr.*, nouv. série, 12, n° 27, 1936, p. 446-456.
(11) Ch. Jacob, *Centenaire Soc. géol. Fr.*, Livre jubilaire (1830-1930), II, p. 404.

(*Laboratoire de Géologie,*
Faculté des Sciences,
allées Jules-Guesde, Toulouse, Haute-Garonne.)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Microstructures de variations magnétiques enregistrées à l'Observatoire d'Addis-Abéba.* Note (*) de Mlle **Juliette Roquet**, transmise par M. Jean Coulomb.

Premières observations de microstructures en région équatoriale.

On ne possédait jusqu'à présent à peu près aucune indication sur le comportement des microstructures des variations géomagnétiques dans les régions équatoriales. Au début de février 1965 j'ai mis en station, à l'Observatoire de l'Université Haïlé Sélassié I, d'Addis-Abéba (latitude géomagnétique : 5,3° N), un enregistreur de variations géomagnétiques rapides étudié, en collaboration avec MM. G. Clerc et D. Gilbert ([1]), pour les régions équatoriales. Les tensions induites dans des bobines à noyaux de mumétal sont intégrées et amplifiées de façon sélective par un ensemble galvanométrique à cellules photorésistantes différentielles avec contre-réaction, afin de favoriser deux bandes passantes en dépit du gros effet perturbateur des orages météorologiques équatoriaux. La première de ces bandes passantes était destinée à l'étude des pulsations « pc-3 », « pc-4 » et « pi-2 » (périodes supérieures à 10 s); la deuxième aux « pc-1 », « pc-2 » et « pi-1 » (périodes pouvant descendre jusqu'à une fraction de seconde).

L'enregistrement est effectué simultanément sur les deux composantes horizontales H et D, dans l'une ou l'autre des deux bandes passantes suivant les conditions les plus favorables. Mis en service continu à partir du 5 février, il est confié maintenant au personnel régulier de l'Observatoire, le Docteur Gouin, directeur, MM. Cambron et Tesfaye. Notre examen actuel s'arrête au 16 avril. Une comparaison est faite avec les enregistrements analogues ([2]) de Chambon-la-Forêt et de Garchy.

Résultats. — Comme on pouvait s'y attendre, nous avons enregistré facilement les types « pc-3 », « pc-4 » et « pi-2 », dites « pulsations continues » (« pc ») et « trains de pulsations » (« pt ») durant l'Année Géophysique Internationale. De plus, l'examen de trois années d'enregistrements « normaux » d'Addis-Abéba et de Chambon-la-Forêt nous a montré que les « pi-2 » étaient enregistrées simultanément (à 93 %) aux deux stations.

Rappelons que dans la microstructure (« pi-1 ») qui accompagne en général les « pi-2 » on peut distinguer une *microstructure « moyenne »* du type « spt » de K. Yanagihara ([3]), composée d'oscillations dont les périodes sont de l'ordre de quelques secondes à une vingtaine de secondes, et une *microstructure « fine »*, signalée par V. A. Troïtskaya ([4]), encore appelée quelquefois « perles de pt », s'apparentant aux « perles d'orage » et composée d'oscillations de périodes descendant jusqu'à la seconde. Les deux types s'observent fréquemment dans les régions de moyenne latitude quand les

appareillages sont de sensibilité suffisante (comme à Chambon-la-Forêt et à Garchy). Mais à Addis-Abéba, alors que la microstructure moyenne a pu être enregistrée aussi facilement que les « pi-2 » eux-mêmes, deux cas seulement de microstructure fine ont été observés, d'ailleurs très nettement, sur les 62 cas bien identifiés en France entre le 11 février et le 3 avril 1965. Lors de ces comparaisons les seuils de sensibilité respectifs des appareillages étaient à peu près du même ordre de grandeur en France et en Éthiopie (de l'ordre de $3.10^{-3}\,\gamma$/mm au centre de la bande passante). Une sensibilité dix fois plus grande prévue pour Addis-Abéba n'a pu jusqu'ici être mise en œuvre à cause du niveau des parasites naturels (« atmosphériques ») et artificiels. On peut espérer que les premières tout au moins de ces causes perturbatrices seront d'un niveau plus faible d'octobre à janvier.

Examen détaillé des deux cas de microstructure fine. — A Chambon-la-Forêt l'enregistrement des phénomènes sur H et D étant écrêté, on a utilisé pour les comparaisons avec Addis-Abéba les enregistrements telluriques Nord-Sud (T_{NS}) et Est-Ouest (T_{EW}) de Garchy. L'amplitude des variations magnétiques en a été déduite à l'aide des coefficients de correspondance magnétotellurique calculés par H. Fournier ([5]).

Premier cas (*pl.* I), 25 *février* 1965. — Le « pi-2 » commence à 00h 50 m T.U. Il est associé à une baie complexe. La microstructure moyenne (5 à 12 s de période) bien marquée sur H à Addis-Abéba est très semblable à celle enregistrée sur T_{NS} à Garchy. La correspondance est beaucoup moins nette avec T_{EW}. La microstructure sur D à Addis-Abéba (4 à 10 s) est d'amplitude très inférieure à celle de H. La microstructure fine se divise en deux catégories :

1° *Micropulsations de* 1 *à* 2 s, bien marquées sur les deux telluriques de Garchy. A Addis-Abéba, aucune microstructure semblable ne se détache du bruit de fond.

2° *Micropulsations de* 2 *à* 4 s, marquées seulement sur T_{NS} à Garchy (amplitude 12 à $40.10^{-3}\,\gamma$). Une microstructure analogue, mais d'amplitude plus faible (6 à $15.10^{-3}\,\gamma$) lui correspond, sur D, à Addis-Abéba.

Deuxième cas (*pl.* II), 3 *mars* 1965. — Le « pi-2 » commence à 21h 34m T.U. Il est associé à une baie complexe à début brusque. Une microstructure moyenne (7 à 25 s) est bien marquée et de même aspect sur les deux enregistrements telluriques de Garchy et sur H à Addis-Abéba. La microstructure qui lui correspond sur D à Addis-Abéba est d'amplitude très inférieure.

Une microstructure fine apparaît sur les deux enregistrements telluriques de Garchy (période 1,2 à 2,4 s; amplitude 10 à $90.10^{-3}\,\gamma$). Une autre, également bien marquée, sur H, à Addis-Abéba, ne comporte qu'un petit nombre d'oscillations (période 1,3 à 2,2 s; amplitude 10 à $20.10^{-3}\,\gamma$).

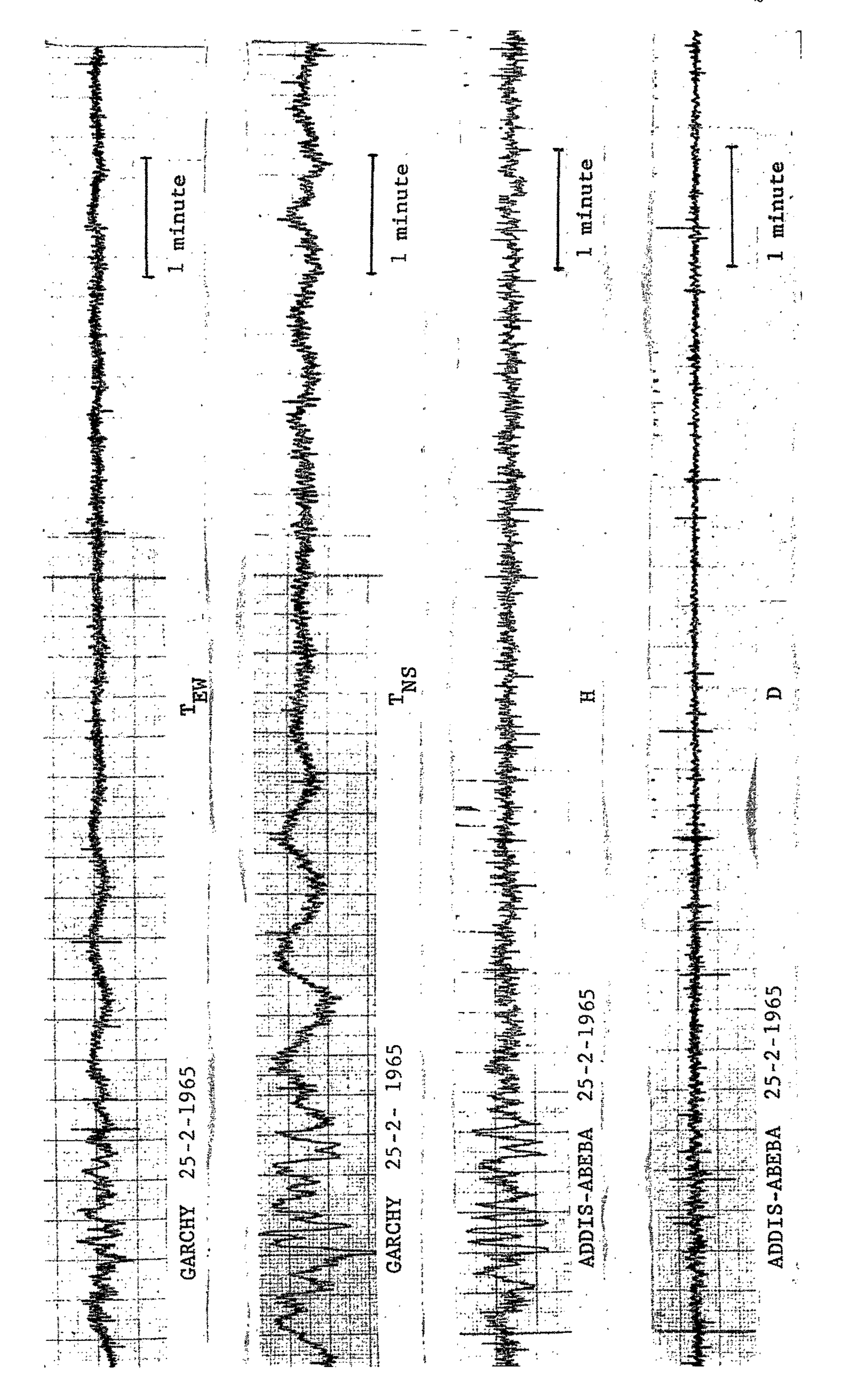
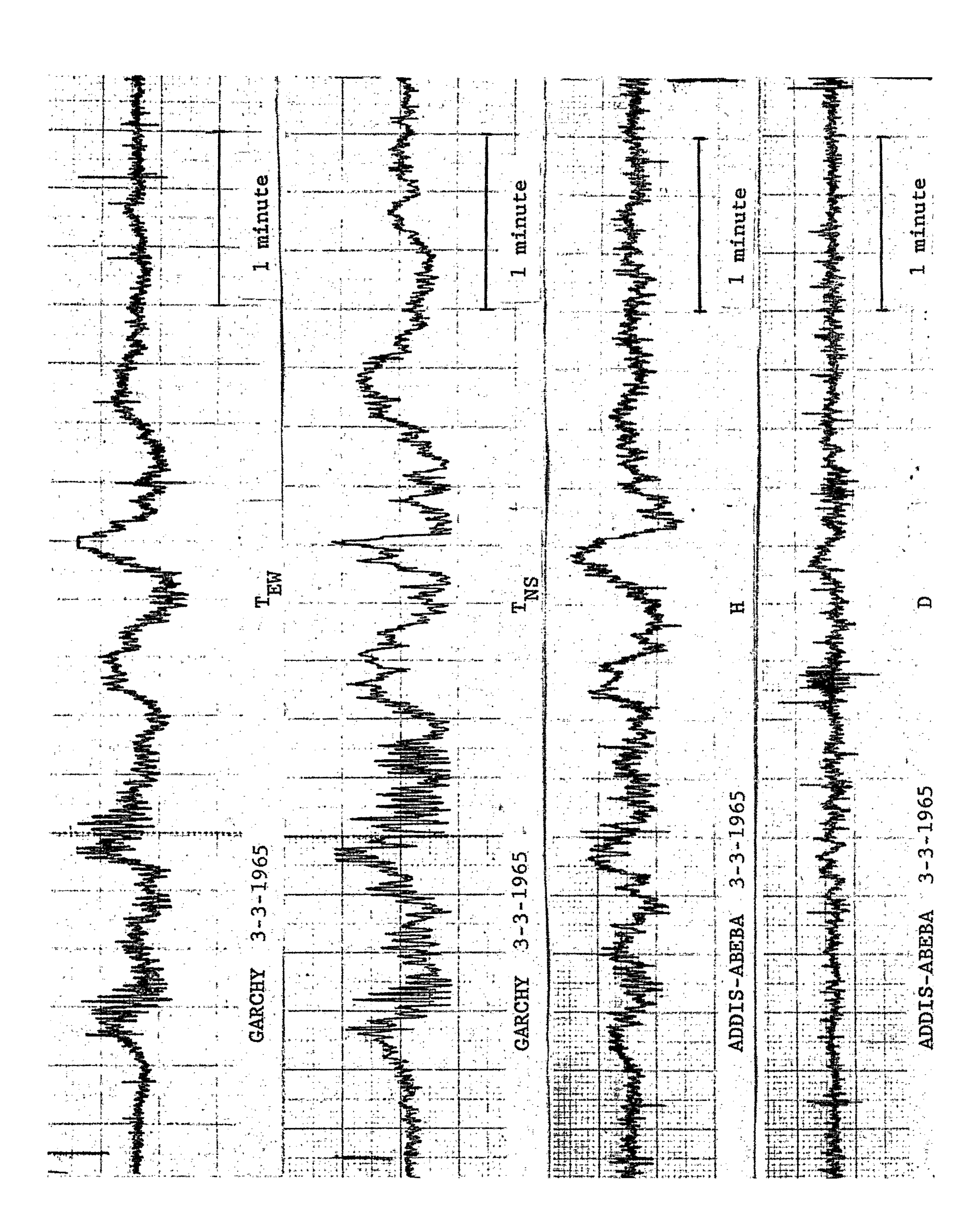

GARCHY 25-2-1965
T_{EW}
1 minute
GARCHY 25-2- 1965
T_{NS}
1 minute
ADDIS-ABEBA 25-2-1965
H
1 minute
ADDIS-ABEBA 25-2-1965
D
1 minute

Planche II.


GARCHY 3-3-1965
T_{EW}
1 minute
GARCHY 3-3-1965
T_{NS}
1 minute
ADDIS-ABEBA 3-3-1965
H
1 minute
ADDIS-ABEBA 3-3-1965
D
1 minute

Conclusions. — On sait que les « pi-2 » et leurs microstructures, bien que d'origine aurorale, sont des phénomènes mondiaux. On peut donc penser que ce sont les conditions locales, équatoriales, qui sont peu favorables à la transmission, au sol, à Addis-Abéba, des microstructures de périodes inférieures à quelques secondes. Il faudrait se garder d'appliquer ces considérations aux « pulsations en perles de temps calme » dont nous connaissons encore mal les modes d'excitation.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) G. Clerc et D. Gilbert, Note à paraître.

(2) E. Selzer et G. Petiau, Communication à l'Assemblée générale de l'U.G.G.I., Berkeley, 1963.

(3) K. Yanagihara, *J. Geom. Geoel.*, 10, 1959, p. 172.

(4) V. A. Troïtskaya, *J. Geoph. Res.*, 66, 1961, p. 5.

(5) H. Fournier, Communication personnelle.

(*Institut de Physique du Globe,*
191, *rue Saint-Jacques, Paris,* 5e).

IONOSPHÈRE. — *Réception à Poitiers, au cours du minimum solaire, de sifflements radioélectriques de très faible dispersion.* Note (*) de M. **Pierre Corcuff**, Mlle **Yvonne Corcuff** et M. **René Rivault**, présentée par M. Jean Coulomb.

Des sifflements, de dispersion comprise entre 6 et 16 s 1/2, ne sont observés à Poitiers (coord. géom. : 49° 5 N; 81° 8 E) que depuis 1961. Ils correspondraient à des trajectoires de 10° de latitude magnétique environ, l'énergie se propageant ensuite jusqu'au récepteur éloigné de plus de 3 000 km, dans le guide Terre-région D.

La dispersion D_0 des sifflements radioélectriques reçus à Poitiers varie généralement entre 40 et 90 $s^{1/2}$. Il arrive, au cours de certains orages magnétiques intenses, que ce paramètre diminue notablement par suite d'une variation importante de la densité électronique du milieu de propagation et atteigne des valeurs minimales de 20 $s^{1/2}$ (1). Or, depuis 1961, nous avons observé, *en périodes magnétiquement calmes* et souvent au cours d'enregistrements horaires de 2 mn où des sifflements usuels sont reçus, des sifflements dont la dispersion est seulement de l'ordre de 10 $s^{1/2}$ (*fig.* 1 *d*). Les dates et heures de réception de ces phénomènes exceptionnels sont indiquées dans le tableau I.

On constate que l'occurrence des sifflements de dispersion très faible a lieu entre 1 h et 6 h T. M. L., exclusivement au cours des mois de février, mars et avril; elle est maximale au minimum solaire.

Ces sifflements sont tous précédés d'un atmosphérique intense alors que ceux de dispersion normale, reçus à des instants voisins, ne le sont pas toujours, surtout après 2 h T. M. L. Leur source est donc plus proche du récepteur que celle relative à ces derniers.

Leur spectre est limité vers le bas, en général, à 3 kHz. Cette fréquence inférieure de coupure, toujours supérieure à celle décelée pour les sifflements usuels, ne peut être attribuée à l'amplificateur utilisé dont la bande passante s'étend de 0,8 à 10 kHz. Elle traduit plutôt les effets de propagation dans le guide Terre-région D, effets d'autant plus marqués que le parcours des ondes y est plus important.

En outre, contrairement aux sifflements usuels (*fig.* 1 *a*), leur dispersion $D(f)$ décroît avec la fréquence jusqu'aux alentours de 5 kHz et augmente ensuite dans l'intervalle 5 à 3 kHz d'une quantité supérieure à l'approximation faite sur les mesures (*fig.* 1 *b*). Une telle variation de la dispersion ne peut que traduire la diminution de la vitesse de groupe des ondes au voisinage de la fréquence de coupure du guide.

Ces diverses caractéristiques se distinguent très nettement de celles des sifflements subprotonosphériques [(2), (3)] détectés, à des latitudes jusqu'ici supérieures à 45°, par le satellite *Alouette* et également au sol,

mais en nombre plus limité. A Poitiers, ces derniers phénomènes n'ont été décelés qu'une seule fois au cours de l'enregistrement du 15 février 1963 à 4 h 50 T. M. L. Ceux décrits dans cette Note sont d'un type différent; ils s'apparentent plutôt aux quelques sifflements signalés récemment par des observateurs japonais [(4), (5)] à Kyoto (24°7 N géom.) et à Kakioka (26°N géom.). Bien que ces lieux soient situés à des latitudes nettement plus basses que celle de Poitiers, il est plausible, d'après la description précédente, de supposer avec K. Tsuruda et coll. (5) que l'énergie provenant d'un éclair équatorial emprunte une ligne de force de très basse latitude (10° environ), puis se propage depuis le point d'émergence jusqu'au récepteur dans le guide Terre-région D.

Tableau I.

Date (J).	Heure T. U. (ou T. M. L.).	Dispersion en $s^{1/2}$. D_0.	D (4).	Fréquence minimale (kHz).		Valeur du A_p^* (J-1).
1 mars 1961.......	0150-52	55	–	2,0	–	12
	0350-52	54	–	2,0	–	–
	0350-52	–	15,2	–	3,2	–
18 avril 1961.......	0450-52	45	–	1,8	–	4
	0450-52	–	9,9	–	4,0	–
25 février 1962.....	0350-52	70-75	–	1,7	–	9
	0550-52	–	13,2	–	3,2	–
22 avril 1962.......	0250-52	–	18,6	–	1,8	20
	0350-52	–	16,5	–	2,5	–
	0450-52	–	15,3	–	2,5	–
	0550-52	60	–	1,6	–	–
15 février 1963.....	0250-52	43	–	1,2	–	19
	0350-52	–	9,6	–	4,0	–
	0450-52	45-56	–	1,2	–	–
	1950-52	57	–	1,5	–	–
	2150-52	–	16,0	–	2,6	–
15 avril 1963.......	0350-52	–	8,9-9,8	–	3,2-2,9	17
2 mars 1964.......	0150-52	80	–	1,1	–	4
	0150-52	–	11,0	–	3,0	–
6 » 1964.......	0350-52	–	11,8	–	3,5	33
10 » 1964.......	0150-52	–	14,4	–	4,0	9
23 » 1964.......	0350-52	–	14,2	–	3,8	28
8 » 1965.......	0250-52	75	–	1,0	–	7
	0450-52	–	11,6	–	2,4	–
15 » 1965.......	0050-52	65-71	–	1,7	–	6
	0250-52	–	10,6	–	2,9	–
21 » 1965.......	0050-52	74	–	1,7	–	5
	0050-52	–	16,4	–	2,6	–
23 » 1965.......	0050-52	80	–	1,8	–	8
	0050-52	–	11,7	–	3,0	–
3 avril 1965.......	0050-52	–	14,6	–	3,3	2
10 » 1965.......	0250-52	–	6,0	–	4,0	11

A_p^*, amplitude magnétique planétaire journalière.

Il est possible de justifier cette interprétation en montrant que les valeurs trouvées pour la dispersion sont compatibles avec une propagation le long de telles lignes de force. A des latitudes λ_0 inférieures à 20°, ces lignes ne sortent pas de l'ionosphère; la dispersion peut alors être évaluée en appliquant une méthode de calcul de la contribution totale de l'ionosphère à la dispersion, soit $D_{I+I'}$, proposée par l'un de nous (6). Cette méthode suppose un modèle d'ionosphère dont le maximum d'ionisation N_m, lié à f_0 F 2, est situé à l'altitude $h_m = 220$ km. De part et d'autre de ce maxi-

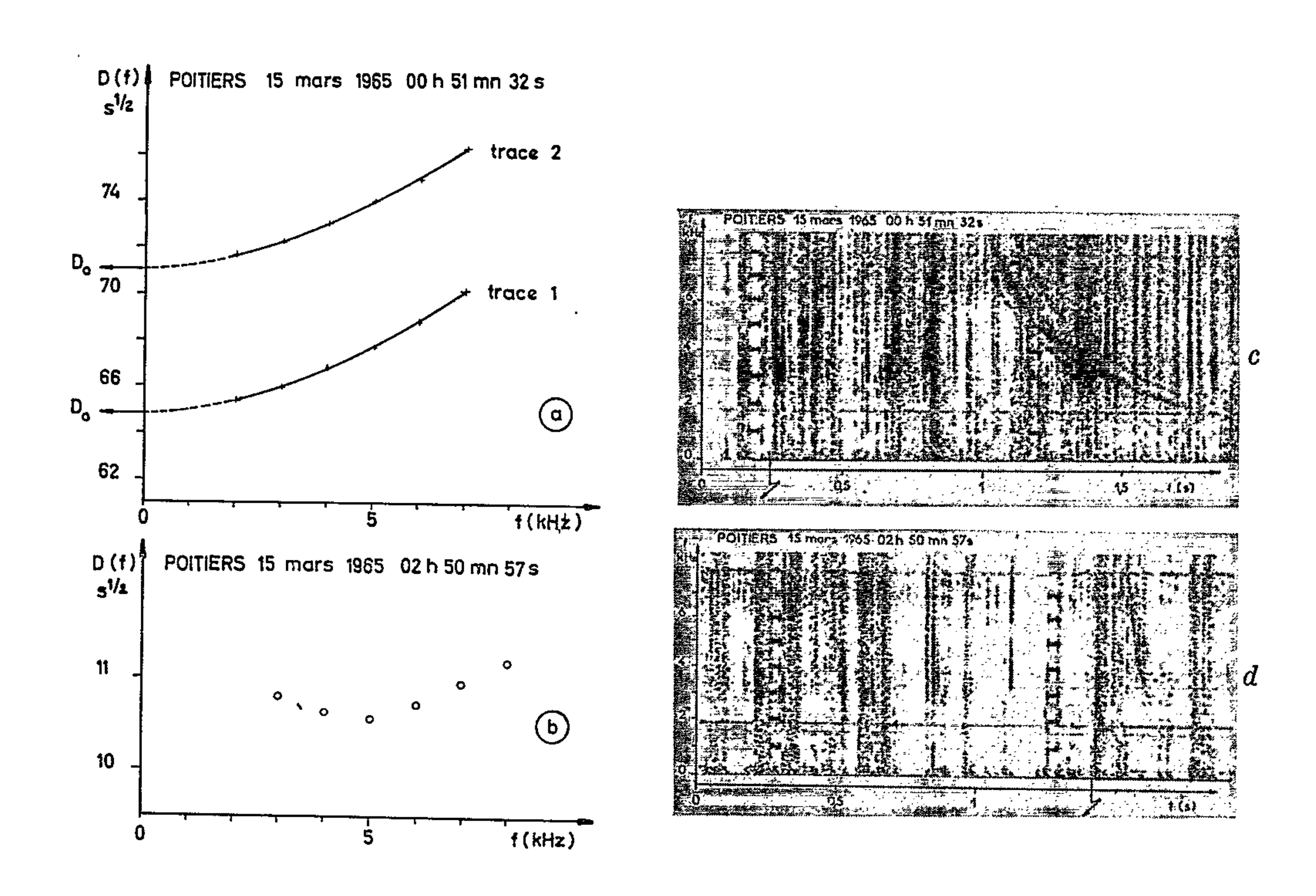


Fig. 1.

mum, les répartitions de N en fonction de l'altitude h sont paraboliques. Au-dessous de h_m la semi-épaisseur de la couche est prise égale à 100 km; au-dessus on la fixe à 500 km et, utilisant la méthode d'extrapolation de N proposée par J. W. Wright (7), on admet une hauteur d'échelle H égale à 80 km. Nous avons pu ainsi tracer les courbes de la figure 2 représentant les variations de la dispersion en fonction de λ_0 (ou de h_e, altitude de la ligne de force dans le plan équatorial) pour diverses valeurs de f_0F 2.

On constate qu'à des latitudes de 10 à 12° la dispersion peut varier entre 5 et 15 $s^{1/2}$ si les fréquences critiques de F 2 sont inférieures à 6 MHz. Or, les valeurs de f_0F 2 relevées aux stations ionosphériques proches de l'équateur magnétique sont minimales et généralement comprises entre 2 et 5 MHz précisément aux heures d'occurrence des sifflements

de dispersion très faible. L'interprétation de ces phénomènes s'en trouve ainsi renforcée.

Leur existence, quand l'activité solaire est minimale, s'accorde avec le fait déjà constaté que l'époque du maximum d'occurrence des sifflements,

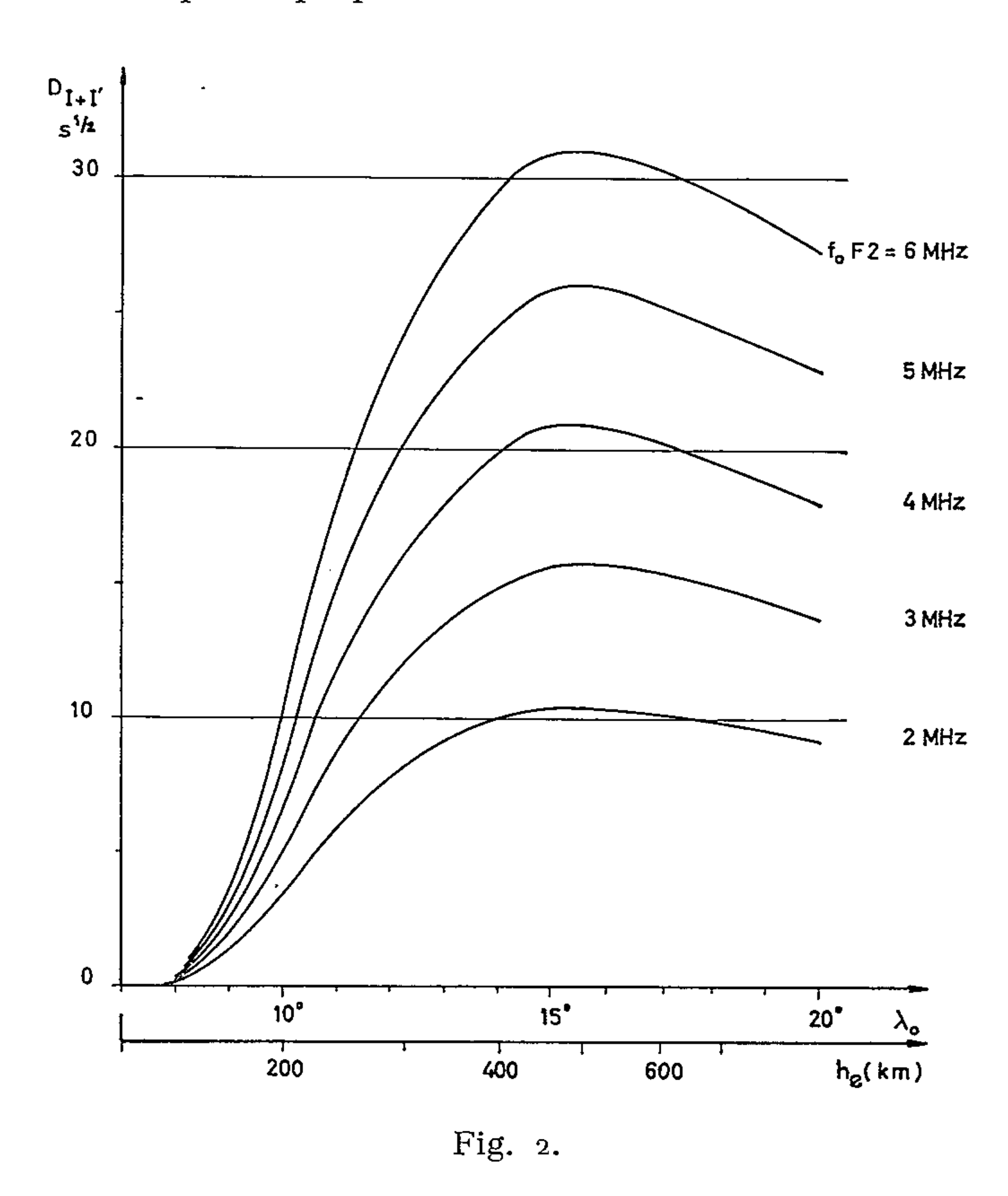


Fig. 2.

voisine du maximum solaire aux hautes latitudes, se place au minimum solaire pour les plus basses [(6), (8)]. Elle montre que le guide Terre-région D peut être, alors, effectif sur des distances de l'ordre de 3 000 km et que des colonnes ou autres irrégularités d'ionisation efficaces existent le long de lignes de force de paramètre L inférieur à 1,10.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) Y. Corcuff, *Ann. Géophys.*, 18, 1962, p. 334.
(2) R. E. Barrington et J. S. Belrose, *Nature*, 198, 1963, p. 651.
(3) D. L. Carpenter, N. Dunckel et J. F. Walkup, *J. Geophys. Res.*, 69, 1964, p. 5009.
(4) H. Tokuda, *J. Atmosph. Terr. Phys.*, 26, 1964, p. 137.
(5) K. Tsuruda, S. Kokubun, T. Oguti et T. Nagata, *Rep. Ionos. Space Res. Japan*, 18, 1964, p. 438.
(6) Y. Corcuff, *Thèse de Doctorat d'État*, Poitiers, juin 1965.
(7) J. W. Wright, *J. Geophys. Res.*, 65, 1960, p. 185.
(8) J. Outsu, A. Iwai et Y. Tanaka, *Bull. Res. Inst. Atmos.*, Nagoya Univ., 13, 1963.

(*Laboratoire de Physique de la Haute Atmosphère,*
Faculté des Sciences, route de Chauvigny, Poitiers, Vienne.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le zinc intervient-il dans la synthèse des chlorophylles chez* Chlorella ? Note (*) de M. **Didier Bertrand**, présentée par M. Roger Gautheret.

Si l'on trace les droites correspondant au logarithme des poids de chlorophylles synthétisées en fonction du temps, qu'il s'agisse de milieu purifié en zinc ou du même milieu, additionné de zinc, elles sont parallèles. Cet oligoélément n'intervient donc pas directement dans la synthèse des chlorophylles chez *Chlorella vulgaris*.

Que le zinc soit un oligoélément indispensable pour les Chlorelles, est un fait actuellement bien établi et qui avait été montré pour la première fois par Stegmann [1] en 1940. Par contre, l'affirmation de cet auteur suivant laquelle la synthèse chlorophyllienne serait diminuée dans le cas de culture en milieu déficient en zinc n'a été jusqu'ici ni infirmée, ni confirmée. Or ayant effectué des cultures de *Pisum sativum* sur milieu déficient en zinc [2], nous n'avions pas observé de chlorose chez les plantes cultivées sur milieu carencé en cet oligoélément et, d'autre part, dans les carences observées en champs, les plantes n'ont pas de chlorose généralisée, mais des zones chlorotiques qui peuvent s'interpréter par des effets secondaires. Il était donc intéressant de savoir si le métabolisme des chlorophylles était différent chez les chlorelles et chez les autres végétaux verts. Il y a en outre lieu de faire remarquer que le milieu utilisé par Stegmann n'était certainement pas réalisé avec des sels aussi purs que le pensait l'auteur, puisque les seuls oligoéléments qu'il lui est nécessaire d'ajouter sont le manganèse et le zinc, alors que les expériences faites depuis prouvent abondamment que d'autres oligoéléments sont nécessaires et devaient de ce fait exister dans les sels employés par Stegmann. Dans ces conditions, on peut se demander s'il n'y avait pas eu une autre déficience que celle du zinc entraînant l'effet observé sur la synthèse de la chlorophylle.

Après avoir essayé différents milieux qui semblaient tous convenir, nous avons observé que toutes les souches de chlorelles mises à notre disposition étaient contaminées par un champignon, qui dans les conditions habituelles de culture des algues n'était guère perceptible, mais intervenait efficacement dans le métabolisme. Une fois les souches isolées, le comportement de la chlorelle était différent : culture difficile et acidification des milieux, sauf de celui de Pirsen [3] déjà utilisé par Stegmann, ce milieu étant fortement tamponné.

La souche de chlorelle utilisée dans les expériences relatées ici, était une souche de *Chorella vulgaris* Beyer purifiée par nous sur milieu gélose-haricot et le milieu de culture a été purifié par la dithizone avec extraction par le tétrachlorure de carbone, puis complété en oligoéléments : fer, zinc, cuivre, manganèse, molybdène; les autres oligoéléments indis-

pensables n'étant pas extraits et semblant déjà exister en quantité suffisante. Les cultures sont réalisées à la température du laboratoire, aux environs de 25° dans des fioles en silice de 1 l, avec un mélange gazeux acide carbonique-air à 5 % amené par des tubes en silice.

Dans le cas des expériences de Stegmann, ses rendements en fonction des quantités de zinc ajoutées au milieu permettent de calculer [suivant ([4])] les quantités de zinc restant dans son milieu, qui sont de l'ordre de 30 µg de zinc par litre. Après purification par la dithizone, il en restait moins de 1,0 µg dans le nôtre.

Dans ces conditions on constate que, comme pour l'*Aspergillus niger* ([5]), les cultures effectuées dans ce milieu déficient en zinc (dont le taux optimal est de 200 µg/l) atteignent leur maximum de poids bien avant celles qui sont effectuées dans un milieu complété en cet oligoélément. Aussi avons-nous effectué des prises au cours du temps pendant la période de croissance exponentielle. Le poids sec étant déterminé sur une portion aliquote, les chlorophylles ont été extraites par le mélange de Wieland ([6]) et dosées suivant Richards et Thompson ([7]) en tenant compte du fait, que, conformément à Lewin ([8]), l'étude du spectre d'absorption de la solution ainsi obtenue montre qu'il n'y a pas de chlorophylle *c*.

Si l'on porte les résultats ainsi obtenus suivant une courbe semi-logarithmique, on constate que, avec ce milieu additionné ou non de saccharose, les droites exprimant les variations de poids par culture en fonction du temps sont très divergentes, ce qui était bien connu, mais celles exprimant les variations de quantité de chlorophylles A et B par culture (aux erreurs expérimentales près) sont parallèles, ce qui prouve que le zinc n'intervient pas dans la synthèse de celles-ci. Ainsi dans une expérience : milieu sans sucre, les droites exprimant les poids dans la période exponentielle de croissance ont les équations suivantes :

$$\log P_T = 0{,}045\ j + 0{,}865 \quad ([9]),$$
$$\log P_C = 0{,}0161\ j + 0{,}294;$$

celles relatives aux chlorophylles sont :

$$\log C_{A,T} = 0{,}0355\ j + 1{,}695, \qquad \log C_{B,T} = 0{,}0564\ j + 0{,}765;$$
$$\log C_{A,C} = 0{,}0355\ j + 1{,}49, \qquad \log C_{B,C} = 0{,}0585\ j + 0{,}40.$$

De façon analogue en présence de saccharose (30 g/l) nous avons obtenu par exemple dans une expérience :

$$\log P_T = 0{,}341\ j - 2{,}006,$$
$$\log P_C = 0{,}20\ j - 0{,}479;$$
$$\log C_{A,T} = 0{,}335\ j - 1{,}426, \qquad \log C_{B,T} = 0{,}218\ j - 0{,}292;$$
$$\log C_{A,C} = 0{,}336\ j - 0{,}398, \qquad \log C_{B,C} = 0{,}223\ j - 0{,}566.$$

La différence avec les résultats publiés par Stegmann provient semble-t-il simplement du fait que cet auteur ne récoltait ses cultures qu'après

21 jours, temps correspondant au maximum de récolte de ses témoins et que, dans ces conditions et dans son milieu, il se produit après le maximum de culture dans les milieux carencés en zinc, une diminution progressive du taux de chlorophylle. Diminution accentuée, ou bien par la présence d'un champignon, ou bien par une déficience se trahissant l'un et l'autre par une diminution d'une unité du pH du milieu, que nous n'avons pas observé à partir d'une culture pure et avec les sels que nous avons utilisés.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) G. STEGMANN, *Z. Botan.*, 35, 1940, p. 385-422.

(2) D. BERTRAND, A. DE WOLF et L. SILBERSTEIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2586.

(3) A. PIRSEN, *Z. Bot.*, 31, 1937, p. 193.

(4) D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2810.

(5) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1626.

(6) *In* GAKERMANN et H. WIELAND, *Die Praxis des org. Chem.*, 24e éd., Berlin et Leipzig, 1936.

(7) F. A. RICHARDS et T. G. THOMPSON, *J. Marine Res.*, 11, 1952, p. 156.

(8) R. A. LEWIN, *Physiology and Biochemistry of algae*, New York et Londres, 1962.

(9) P_T, poids sec du témoin en milligrammes; P_C, poids sec des cultures carencées en milligrammes; j, jours; $C_{A,T}$, ($C_{B,T}$), chlorophylle A, (B) des témoins en microgrammes; $C_{A,C}$, ($C_{B,C}$), chlorophylle A (ou B) des cultures carencées, en microgrammes.

(*Laboratoire de Chimie biologique,*
Institut Pasteur, Paris.)

GÉNÉTIQUE. — *Discussion de l'origine paternelle de l'X d'un syndrome de Turner XO, protanope et Xg (a —). Nouvelle estimation numérique.* Note (*) de MM. **Raymond Turpin**, Membre de l'Académie, **Jérôme Lejeune** et **Charles Salmon.**

Une solution plus générale permet de confirmer et de préciser les résultats précédents (¹). Le rapport des probabilités entre l'origine paternelle et l'origine maternelle de l'X porté par le sujet XO, est de l'ordre de 25 000 contre 1 et certainement supérieur à 3 000 contre 1.

Dans une Note précédente (¹), nous avons rapporté l'observation d'une famille de cinq enfants issus d'un père protanope de groupe Xg(*a* —), et d'une mère ayant une vision normale des couleurs et de groupe X *g*(*a* +). Les quatre enfants normaux, deux garçons et deux filles sont tous Xg(*a* +) et ont une vision normale des couleurs, comme leur mère : phénotype [*a* +, P]. L'enfant atteinte de syndrome de Turner XO, est protanope et Xg(*a* —), comme son père : phénotype [*a* —, *p*].

Une solution plus générale et plus précise que celle de la Note précédente, peut être apportée : 1° en utilisant la fréquence du gène *p* de la protanopie, estimée à 0,01 chez les sujets mâles par A. Franceschetti (²); et, 2° en tenant compte de tous les génotypes compatibles avec le phénotype de la mère [*a* +, P].

Le chromosome X du père portant par nécessité les gènes *a* — et *p*, il est facile de s'assurer que le phénotype des quatre enfants normaux dépend exclusivement des gènes *a* + ou *a* — et P ou *p*, portés par l'X fourni par leur mère.

Le phénotype maternel [*a* +, P] peut correspondre aux quatre génotypes énumérés dans le tableau I. La fréquence de chacune de ces combinaisons est estimée d'après les données suivantes : la fréquence des femmes, *p*P, hétérozygotes pour le gène de la protanopie est de $0,99 \times 0,01 \times 2 \# 0,02$; et la fréquence des femmes (*a* + *a* —), parmi les femmes [*a* +] est de 1/2, ainsi que nous l'avions précédemment admis (¹).

Pour que le sujet XO ait reçu de sa mère un chromosome X, (*a* —, *p*), il faudrait que cette dernière fut double hétérozygote, (*a* + *a* —, P*p*).

Dans ce cas, la probabilité d'observer un enfant [*a* —, *p*] et quatre enfants [*a* +, P], dépend de la « phase de liaison ».

Si les gènes *a* + et P sont portés par l'un des X et les gènes *a* — et *p* par l'autre (couplage), les gamètes compatibles avec le phénotype des enfants sont produits s'il n'y a pas de recombinaison entre les locus de *a* et de *p*. Si x représente le pourcentage de recombinaison entre ces deux gènes, chaque gamète compatible a pour probabilité élémentaire $(1-x)/2$; pour n enfants la probabilité de répartition est $[(1-x)/2]^n$.

TABLEAU I.

Probabilité de la répartition observée dans la fratrie.

Génotype de la mère.	Fréquence.	L'X du sujet XO vient du père.		L'X du sujet XO vient de la mère.	
$a+a+$, PP	0,49	$(1)^5$....................	0,490 000	–	0,0
$a+a-$, PP	0,49	$\left(\frac{1}{2}\right)^4$....................	0,030 625	–	0,0
$a+a+$, Pp	0,01	$\left(\frac{1}{2}\right)^4$....................	0,000 625	–	0,0
$a+a-$, Pp	0,01	$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{1-x}{2}\right)^4+\left(\frac{x}{2}\right)^4\right]$...	0,000 066	$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{1-x}{2}\right)^5+\left(\frac{x}{2}\right)^5\right]$...	0,000 021
Probabilité totale pour $x=\frac{1}{3}$		....	0,521 316		0,000 021
Limites		pour $x=0$....................	0,521 563		0,000 156
		pour $x=\frac{1}{2}$....................	0,521 289		0,000 010

Par contre, si $a+$ et p sont sur le même chromosome et $a-$ et P sur l'autre (répulsion), les gamètes compatibles résultent tous d'une recombinaison entre a et p. La probabilité élémentaire de chaque gamète compatible est $(x/2)^n$, et la probabilité de répartition pour n enfants de $(x/2)^n$.

Comme les deux combinaisons, couplage et répulsion, sont *a priori* également probables, on en conclut que la probabilité de répartition pour n enfants devient au total

$$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{1-x}{2}\right)^n+\left(\frac{x}{2}\right)^n\right],$$

conformément au calcul de la Note précédente [1].

Dans le cas présent, si l'X du sujet XO est fourni par la mère, la probabilité de la répartition observée est

$$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{1-x}{2}\right)^5+\left(\frac{x}{2}\right)^5\right].$$

Par contre, si l'X du sujet XO est fourni par le père, la probabilité de quatre germains [$a+$, P] devient

$$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{1-x}{2}\right)^4+\left(\frac{x}{2}\right)^4\right].$$

Ces probabilités doivent être pondérées par la fréquence de chacun des génotypes possibles, et l'ensemble des valeurs ainsi obtenues est consigné dans le tableau I.

Il en ressort que si le pourcentage de recombinaison, x, entre les deux locus est de l'ordre de 1/3, d'après Lindsten et coll. [3], la probabilité de l'origine paternelle de l'X est environ 25 000 fois plus grande que la probabilité de l'origine maternelle.

Cette valeur de $x = 1/3$ étant encore incertaine, on peut calculer les limites de cette comparaison en utilisant les valeurs extrêmes de $x = 0$ et de $x = 1/2$.

Dans ces conditions, le rapport des probabilités varie entre 3 300 contre 1 et 50 000 contre 1, en faveur de l'origine paternelle.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) R. Turpin, J. Lejeune et Ch. Salmon, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 369.

(2) A. Franceschetti, Communication personnelle.

(3) J. Lindsten, P. Bowen, C. S. N. Lee, V. A. Mc Kusik, P. E. Polani, M. Wingate, J. N. Edwards, J. Hamper, P. Tippett, R. Sanger et R. R. Race, *Lancet*, *i*, 1963, p. 558.

(4) Ce travail est réalisé avec l'aide financière du Commissariat à l'Énergie Atomique (contrat n° 6 885 *r*) et du National Institute of Health (contrat n° B 4 322).

(*Institut de Progénèse,*
15, *rue de l'École-de-Médecine, Paris,* 6e.)

PARASITOLOGIE. — *Étude au microscope électronique de l'ultrastructure des toxonèmes de* Toxoplasma gondii, *leur modification sous l'action lytique des anticorps antitoxoplasmiques.* Note (*) de MM. **Claude Vermeil**, **Jean Tusques**, **René Senelar**, Mme **Marie-Josèphe André** et M. **Henri Rehel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nos recherches en microscopie électronique précisent la structure interne des toxonèmes de *Toxoplasma gondii*. Ces toxonèmes sont des tubes creux dont la lumière est découpée par des cloisons irrégulières.

De nombreuses observations récentes en microscopie électronique ont permis chez *Toxoplasma gondii* d'étudier des structures décrites sous les noms de toxonèmes, lysonèmes ou paired organel [(1) à (9)]. Ces structures semblent prendre naissance dans la région du conoïde et se dirigent vers la partie postérieure du parasite parcourant toute la longueur de son corps. Les iconographies de Olisa (6), de Kikkawa (8), de Garnham (3), de l'École de Jacobs [(4), (5)], montrent que ces formations apparaissent sous la forme de rubans plus ou moins réguliers sur les coupes longitudinales, et de cercles ou d'images ovalaires en coupe transversale. Les photographies de ces différents auteurs ne permettent pas de se faire une opinion très précise sur l'ultrastructure de ces formations qui semblent en effet être plus ou moins creuses et dont la partie postérieure dilatée paraît contenir un produit de sécrétion plus ou moins granuleux. Garnham (3) suggère qu'il s'agirait bien là d'un système sécréteur. Pour Wildfuhr (9), ces éléments sont fibrillaires et plus ou moins dilatés selon leur état fonctionnel.

Nos propres investigations nous ont amenés à utiliser la souche RH de toxoplasmes soumis à l'action d'un sérum immum à une dilution permettant d'obtenir la lyse des 4/5 des parasites, selon le mode opératoire de la réaction de Sabin et Feldman modifiée Desmonts. Ce matériel a été fixé par une solution de glutaraldéhyde à 5 % pendant 2 h, centrifugé à 16 000 tours pendant 20 mn, rinçé dans une solution isotonique de tampon phosphate à pH 7,4 additionné de saccharose, refixé par l'acide osmique à 2 % tamponné à pH 7,4 par le véronal sodique également additionné de saccharose selon la technique de Caulfield. Après déshydratation, le matériel a été inclus à l'épon 812, coupé sur ultramicrotome Leitz et examiné au microscope électronique JEMT 6, après coloration à l'uranium.

Sur les coupes longitudinales des parasites intracellulaires intacts, les toxonèmes se présentent comme des tubes creux partant de la région du conoïde, s'écartant en éventail et occupant toute la longueur du parasite (*fig.* 1, A). A un grossissement de 24 000, on peut voir que l'intérieur de ces tubes est occupé par un système très complexe de cloisons orientées dans tous les sens, découpant de multiples logettes qui paraissent intercommunicantes (*fig.* 1, B). Cette image rappelle celle qu'on obtient

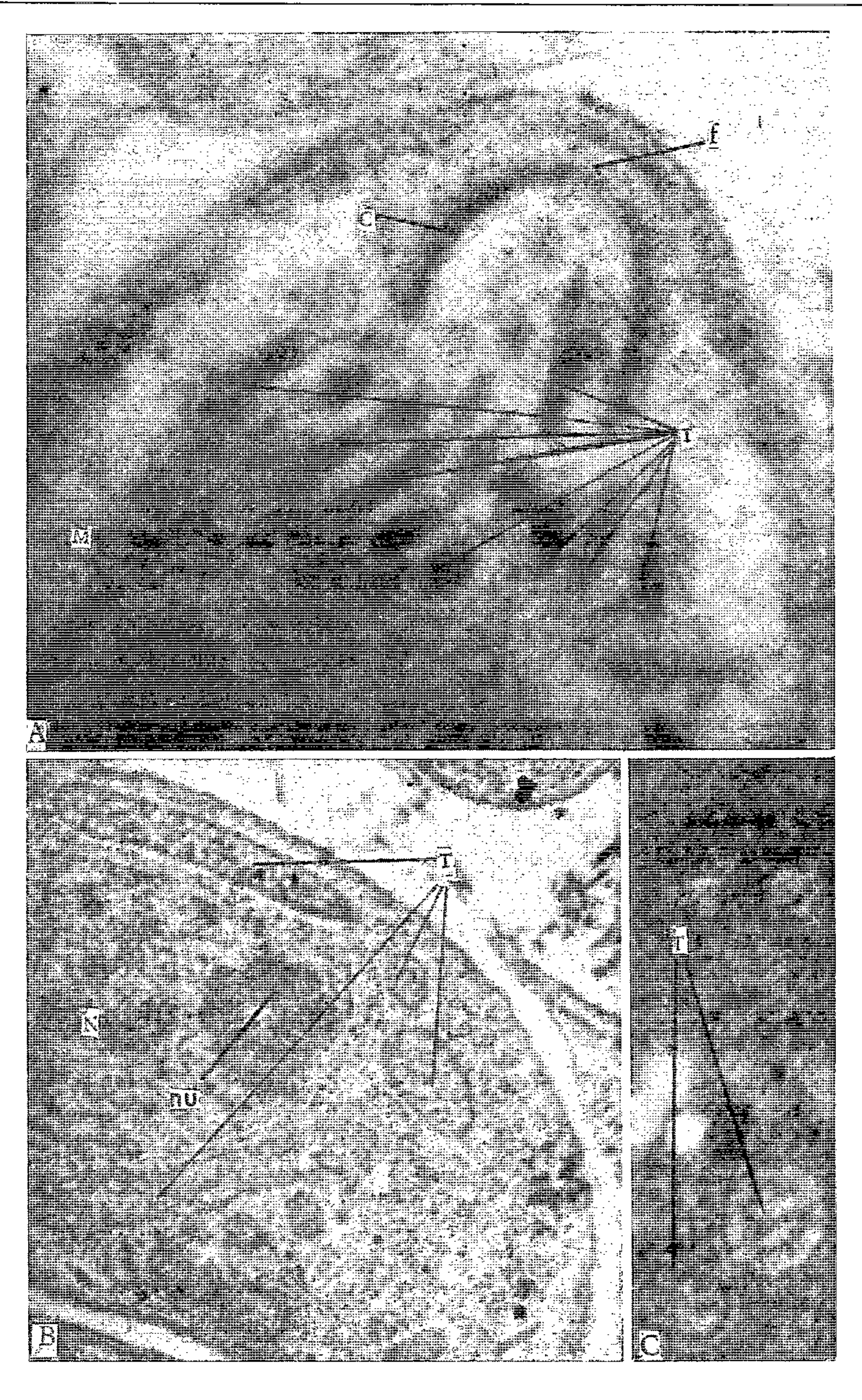


Fig. 1.

A, partie antérieure de *Toxoplasma gondii* (G × 80 000);
B, coupe longitudinale de *Toxoplasma gondii* (G × 24 000);
C, section transversale et oblique de toxonèmes (G × 40 000).

en microscopie optique à l'observation du parenchyme pulmonaire. Sur les coupes transversales (*fig.* 1, C), ces tubes se présentent comme des figures régulièrement circulaires d'un diamètre de 0,3 μ dans la partie la plus dilatée, limitées par une paroi épaisse d'environ 200 Å. De cette paroi partent des crêtes correspondant aux cloisons des coupes longitudinales.

Ces crêtes, au trajet irrégulier, s'anastomosent entre elles pour déterminer la formation de petites chambres intercommunicantes. On constate sur les coupes transversales que les toxonèmes sont assez souvent, dans leur 1/3 postérieur, groupés au nombre de 5 ou 6.

Dans les toxoplasmes ayant subi un début de lyse, il n'est pas retrouvé une structure interne des toxonèmes aussi précise : souvent même les tubes paraissent pleins alors que la morphologie générale du parasite est

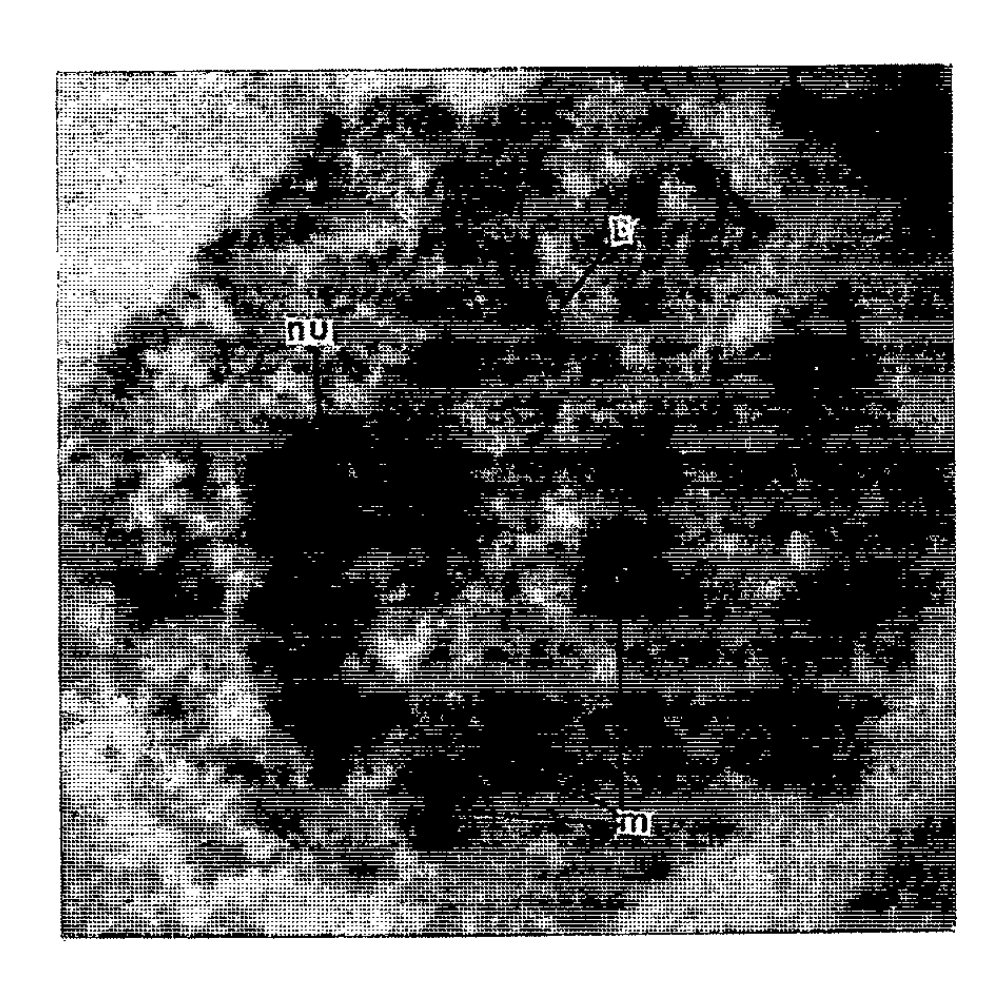


Fig. 2. — *Toxoplasma gondii* en voie de lyse sous l'action d'un sérum immum. (G × 36 000.)
C, conoïde; F, fibrilles périphériques; M, morula; N, noyau; Nu, nucléole;
T, toxonème; E, espace internucléocytoplasmique.

encore relativement peu altérée. Puis ces toxonèmes disparaissent très rapidement, on n'en trouve plus que des vestiges alors que les images du noyau, des morulas, du nucléole et des mitochondries sont encore reconnaissables (*fig.* 2). Ces modifications des toxonèmes nous paraissent être le témoin du début de l'action lytique du sérum immum.

Nos investigations permettent de confirmer l'hypothèse de Garnham quant au rôle sécrétoire des toxonèmes. La structure cloisonnée des toxonèmes rappelle celle des mitochondries, ce qui nous permet de suggérer l'hypothèse que les toxonèmes joueraient peut-être un rôle dans des processus enzymatiques d'oxydation et posséderaient ainsi, outre leur fonction sécrétoire probable, un rôle dans le bilan énergétique du parasite, lié peut-être à des fonctions de motilité.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) J. Ludvik, *Zent. f. Bakt.*, 1, n° 166, 1956, p. 60-65.
(2) H. Meyer et I. de A. Mendonca, *Parasitology*, 47, 1957, p. 66-69.

(3) P. C. C. GARNHAM, J. R. BAKER et R. G. BIRD, *Brit. Med. J.*, 1962, p. 83-84.
(4) T. WANKO, L. JACOBS et M. GAVIN, *J. Protozoology*, 9, 1962, p. 23-42.
(5) M. GAVIN, T. WANKO et L. JACOBS, *J. Protozoology*, 9, 1962, p. 222-234.
(6) E. G. OLISA, *Parasitology*, 53, 1963, p. 643-649.
(7) A. MATSUBAYASHI et S. AKAO, *Amer. J. Trop. Med. Hyg.*, 12, 1963, p. 321-333.
(8) Y. KIKKAWA et B. GUEFT, *J. Parasitology*, 50, 1964, p. 217-225.
(9) W. WILDFUHR, *Z. f. d. g. Hyg. u. ihre Grenzgebiete*, Berlin, 10, 1964, p. 541-546.

(*Chaire de Parasitologie et Pathologie exotique*
et *Chaire d'Histologie et Embryologie*
de la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie de Nantes,
Loire-Atlantique.)

PROTISTOLOGIE. — *L'infrastructure des axopodes chez les Radiolaires Sphærellaires Périaxoplastidiés*. Note (*) de MM. **André Hollande**, **Jean Cachon** et Mme **Monique Cachon-Enjumet**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les axopodes constituent un type de pseudopodes caractéristiques à la fois des Héliozoaires et de très nombreux Radiolaires. Chez les Sphærellaires [1], leur disposition varie d'un groupe à l'autre; ils prennent insertion sur la membrane nucléaire chez les Anaxoplastidiés; ils convergent sur un axoplaste chez les Axoplastidiés. L'axoplaste, formation indépendante du centrosome, correspond à la substance fondamentale aux dépens de laquelle s'individualisent toutes les baguettes axopodiques. Sa forme, sa taille, ses rapports avec les autres organites cellulaires varient. Chez les espèces considérées comme primitives, il loge en plein endoplasme; chez celles qui sont plus évoluées il est, soit juxtanucléaire (Périaxoplastidiés, *fig.* 1), soit intranucléaire (Centroaxoplastidiés). Dans ces deux derniers cas, le noyau est creusé de nombreux canalicules qui laissent passage aux axopodes. Un axopode privilégié, plus long et plus puissant que les autres, s'observe chez certains Sphærellaires; on lui donne le nom d'axoflagelle car, tel un fouet, il ondule ou du moins oscille lentement. Il est constitué de l'union de nombreuses baguettes axopodiques qui, dans la capsule centrale, se groupent en un faisceau compact inclus dans un cytoplasme différencié, le cytoplasme axoflagellaire.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Tetrapetalon elegans Hollande et Enjumet.

Fig. 1. — Baguette stéréoplasmique d'un axopode pénétrant de l'endoplasme dans l'ectoplasme au travers d'une fusule.

Fig. 2. — Formation d'une racine stéréoplasmique aux dépens des fines fibrilles constitutives de l'axoplaste.

Fig. 3. — Section oblique d'un axopode dans la région ectoplasmique.

Fig. 4. — Section transversale d'une baguette stéréoplasmique dans sa portion intranucléaire.

Ax., axoplaste; *Axop.*, axopodes; *C.*, canal intranucléaire dans lequel s'engage l'axopode; *Cyt.*, cytoplasme interposé entre noyau et axoplaste; *Ect.*, ectoplasme; *End.*, endoplasme; *F.*, fusule capsulaire; *f. tub.*, fibrilles tubulaires de 200 Å de diamètre; *M.*, mitochondries; *M. Capr.*, membrane capsulaire; *M. n.*, membrane nucléaire; *N.*, noyau; *R.*, racines stéréoplasmiques.

Planche II.

Vue générale de l'axoplaste, des racines stéréoplasmiques et des axopodes dans la région juxtanucléaire.

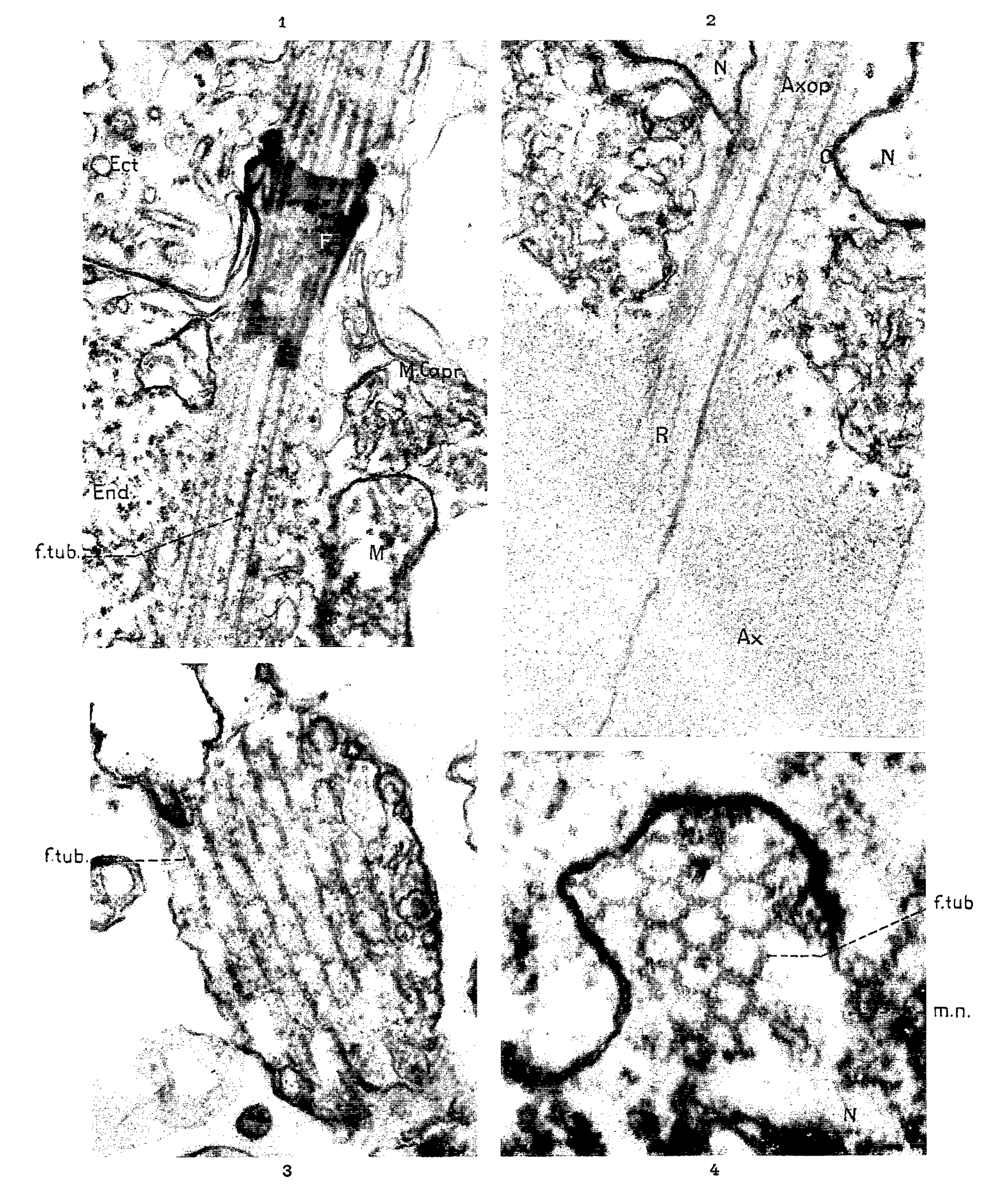
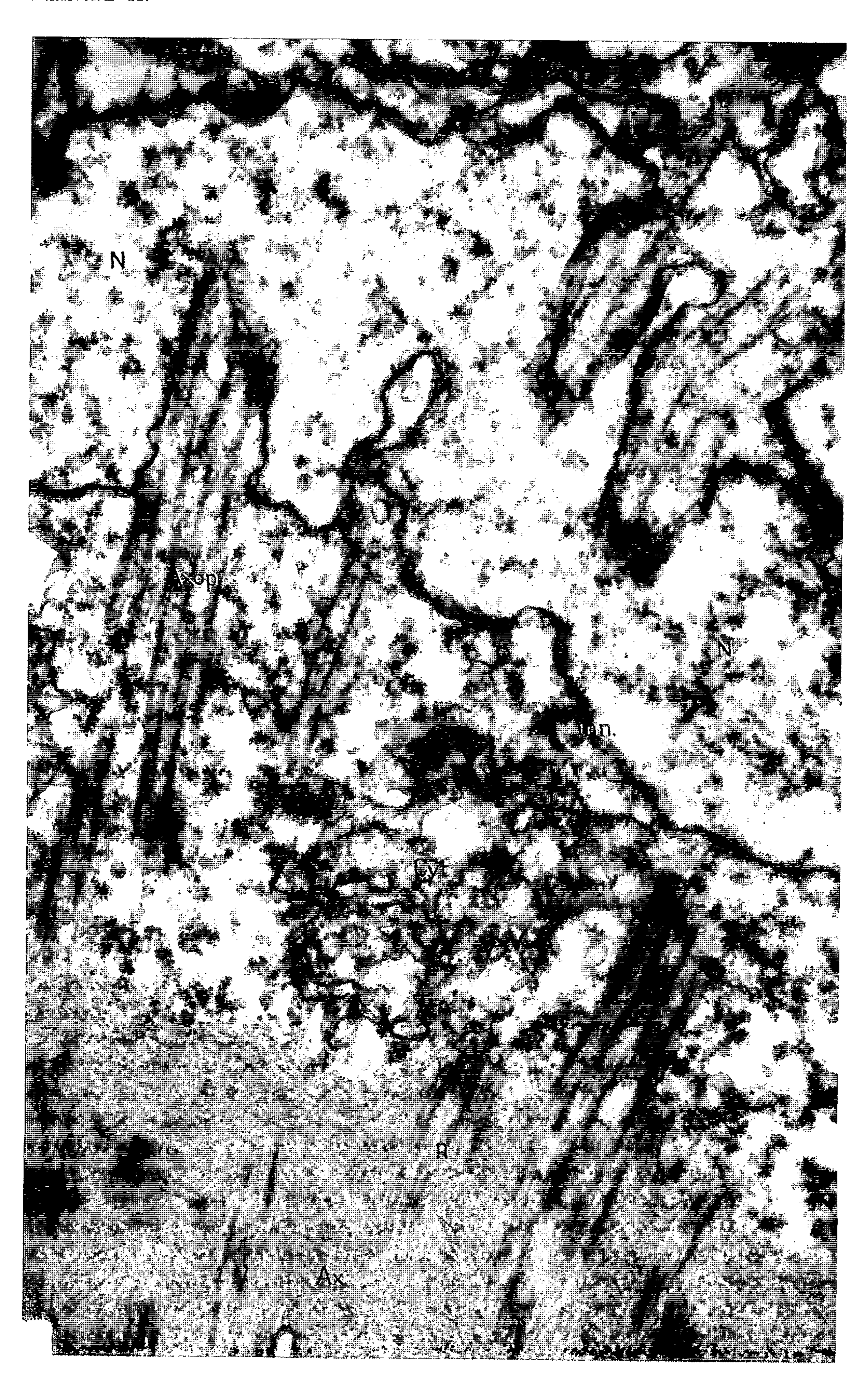

1
2
Ect
F
M.Capr.
End.
f.tub.
M
N
Axop
C
N
R
Ax
f.tub.
f.tub
m.n.
N
3
4

Planche II.



Les axopodes ont la forme d'aiguilles; ils sont rigides et constitués d'un filament axial que revêt un manchon d'ectoplasme renfermant de petits granules passivement entraînés par les courants de cyclose (Körnchenströmung des Auteurs allemands). Leur structure intime a fait l'objet d'intéressantes observations, mais chez les Héliozoaires seulement. Chez *Actinosphærium eichorni*, l'axe stéréoplasmique est matérialisé, selon Doflein ([2]), par une baguette multifibrillaire pleine, selon Roskin ([3]), par un tube à paroi fibrillaire et dont la lumière contient un plasma contractile ou kinoplasme.

Selon Rumjantzew et Wermel ([4]) enfin, la structure de l'axopode varie selon un gradient apicobasal : des faisceaux de fibrilles caractérisent le segment apical, un tube à paroi fibrillaire le segment médian et enfin une baguette pleine, la région basale du pseudopode.

Étudiant les axopodes à l'aide de la microscopie électronique, Wohlfarth-Bottermann et Krüger [([5]), ([6])] (*Actinophryssol*) et Barrett ([7]) (*Echinosphærium nucleofilum*) confirment la structure fibrillaire du stéréoplasme. Plus récemment, Hovasse [([8]), ([9])] comparant Actinophrydiens (*Actinosphærium* et *Actinophrys*) et Centrohélidiens (*Raphidiophrys*) montre en revanche qu'il existe de très importantes différences de l'ultrastructure des axopodes entre les représentants de ces deux ordres principaux d'Héliozoaires. Chez les Actinophrydiens, le stéréoplasme est constitué par l'enroulement en spirale de deux lames pleines et relativement épaisses, formant un cylindre continu, entouré extérieurement dans le rhéoplasme par des écheveaux de fibrilles ultrafines. Chez les Centrohélidiens (*Raphydiophrys*), l'axe stéréoplasmique est constitué par des faisceaux de fibres tubulaires de 90 Å de diamètre, rayonnant à partir du centroplaste et se retirant sur lui au moment de la rétraction de l'organite. Les deux types d'ultrastructure sont donc à peine comparables et nous trouvons là un argument supplémentaire qui confirme le caractère hétérogène de la classe des Héliozoaires.

Les axopodes des Sphærellaires présentent eux-mêmes une infrastructure qui varie d'un genre à l'autre et qui est caractéristique des grand groupes taxonomiques que nous avons reconnus parmi ces Actinopodes. Nous ne mentionnerons dans cette Note que nos seules observations relatives à *Tetrapetalon elegans* Hollande et Enjumet. Chez ce Périaxoplastidié l'axoplaste, relativement gros, déprime le noyau à l'un de ses pôles. Les axopodes ont une disposition rayonnante. Dans leur parcours intracapsulaire, les uns s'engagent dans des canalicules creusés dans la masse nucléaire, d'autres traversent simplement l'endoplasme, d'autres encore se groupent au sein du cytoplasme axoflagellaire. Leur passage de l'endoplasme dans l'ectoplasme au travers de la membrane capsulaire est assuré grâce à la présence de fusules, petits corpuscules inégalement gros, cylindriques ou coniques, portés par la membrane et creusés d'un canal. A chaque fusule correspond un axopode dont le diamètre est fonction de

celui de la fusule. Les axopodes ne se développent donc pas d'une façon anarchique mais naissent en nombre fixe en des points précis de l'axoplaste.

L'axoplaste examiné en microscopie électronique (fixation au glutaraldéhyde et inclusion à l'épon) est de contour irrégulier, dépourvu de membrane limitante. Une couche cytoplasmique mince, alvéolaire par

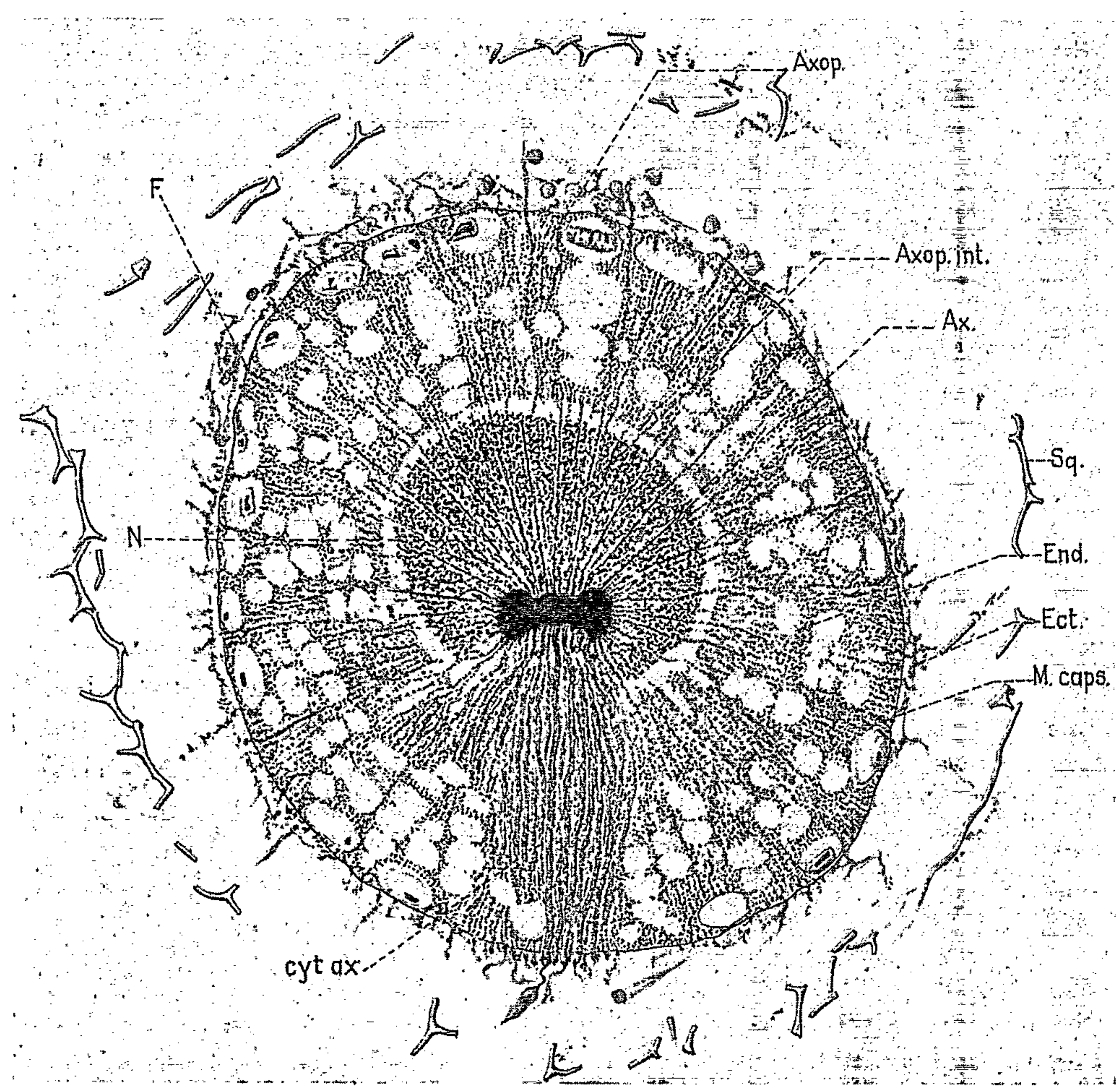


Schéma d'un Sphærellaire périaxoplastidié.

Ax., axoplaste; *Axop.*, axopode; *Axop. int.*, trajet intranucléaire des axopodes; *cyt. ax.*, cytoplasme axoflagellaire contenant les baguettes stéréoplasmiques de l'axoflagelle; *Ect.*, ectoplasme; *End.*, endoplasme; *F.*, fusule; *M. caps.*, membrane capsulaire; *N.*, noyau; *Sq.*, section de la coque siliceuse.

places, riche en ergastoplasme à d'autres, le sépare du noyau. Des fibrilles délicates le constituent. En son centre, les fibrilles sont enchevêtrées et dessinent un réseau; dans sa région corticale, elles s'alignent en strates concentriques parallèlement à la surface de l'organite, puis, en des points précis, confluent et s'agencent pour constituer les racines stéréoplasmiques des axopodes et de l'axoflagelle.

L'axe stéréoplasmique de ces pseudopodes présente la même structure sur toute sa longueur. Il résulte de la juxtaposition de colonnettes pris-

matiques à section hexagonale (côtés de l'hexagone : 800 Å environ) dont le nombre, de 6 à 20, est fonction du diamètre de l'axopode. Les parois des colonnettes sont constituées, d'une façon constante, de 12 fibres tubulaires (200 Å de diamètre environ) également espacées. Leur cavité renferme un plasma clair, astructuré.

En section longitudinale, le stéréoplasme des axopodes apparaît constitué, en conséquence, d'un certain nombre de longues fibres tubulaires (200 Å de diamètre), parallèles entre elles et distantes de 1500 Å environ. Les fibres sont enrobées, par places tout au moins, d'une substance de forte densité électronique. L'espace interfibrillaire est opaque ou non aux électrons, et, fréquemment, apparaît finement strié dans le sens longitudinal. Les stries, compte tenu de l'épaisseur de la coupe, correspondent aux différentes fibrilles de la paroi des colonnettes.

Les fusules sont comparables, nous l'avons déjà écrit, à des filières. Les colonnettes stéréoplasmiques s'y engagent et parvenues dans l'ectoplasme, s'enrobent d'une couche rhéoplasmique que revêt, semble-t-il, une fine pellicule. Dans le rhéoplasme, s'observent quelques granules de taille variable.

Des données précédentes, on peut conclure à une étroite similitude entre l'infrastructure des axopodes des Sphærellaires périaxoplastidiés et celle des Héliozoaires centrohélidiens. Les uns et les autres ont un axe stéréoplasmique constitué de petits tubules résultant eux-mêmes d'un agencement ordonné des fibrilles de l'axoplaste. Cet organite en conséquence nous apparaît comme constitué de protéines, susceptibles dans certaines conditions qui restent à préciser, de passer réversiblement d'un état orienté à un état non orienté. L'orientation moléculaire s'exprime par la biréfringence des axes stéréoplasmiques qui s'efface lors de la rétraction des axopodes [10]. Ces données suggèrent un rapprochement entre les protéines constitutives du fuseau et les protéines de l'axoplaste. Des recherches histochimiques en cours tendent à vérifier cette façon de voir.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) A. Hollande et M. Enjumet, *Arch. Mus. Hist. nat.*, 7, 1960, p. 1.
(2) F. Doflein, *Zool. Jahrb. Anat.*, 39, 1912, p. 335.
(3) G. Roskin, *Arch. Prot.*, 52, 1925, p. 207.
(4) A. Rumjantzew et E. Wermel, *Arch. Prot.*, 52, 1925, p. 217.
(5) K. E. Wohlfarth-Bottermann et F. Krüger, *Protopl.*, 43, 1954, p. 117.
(6) K. E. Wohlfarth-Bottermann, *Zool. Anz.*, 163, 1959, p. 1.
(7) J. M. Barret, *J. of Prot.*, 5, 1958, p. 205.
(8) R. Hovasse, *J. of Prot.*, 11, suppl., 1964, p. 48.
(9) R. Hovasse, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2584.
(10) W. J. Schmidt, *Biol. Zentr.*, 64, 1945, p. 314.

(*Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie*
105, *boulevard Raspail, Paris*, 6e,
et *Station Zoologique de Villefranche-sur-Mer,*
Faculté des Sciences, Paris.)

CYTOLOGIE. — *Rôle des fibrilles cytoplasmiques dans la lobulation du noyau cellulaire (Formation de cellules de Rieder).* Note (*) de MM. **Marcel Bessis** et Mme **Janine Breton-Gorius**, transmise par M. Albert Policard.

Certains états pathologiques, le séjour *in vitro*, l'adjonction d'oxalate de sodium, déterminent la formation de lobes nucléaires dans de nombreuses espèces cellulaires, en particulier dans les leucocytes. Il semble que ces lobulations soient dues à la contraction de fibrilles cytoplasmiques qui enserrent le noyau.

On sait depuis longtemps que la polylobulation du noyau des leucocytes, décrite pour la première fois au cours des leucémies aiguës [cellules de Rieder ([1])], peut se produire entre lame et lamelle ([2]). La formation de ces cellules est accélérée par le mélange anticoagulant de Heller et Paul [([3]), ([4])]. La microcinématographie accélérée semble montrer que le noyau ne présente pas de mouvements propres et que cette lobulation se fait d'une manière passive. Il nous a semblé intéressant de rechercher si les fibrilles cytoplasmiques récemment décrites [([5]), ([6]), ([7])] et qui, pour certains, auraient un pouvoir contractile, interviennent dans la lobulation nucléaire des cellules de Rieder.

Matériel et technique. — Le sang est prélevé chez un homme normal par ponction veineuse et recueilli dans le mélange de Heller et Paul (mélange contenant de l'oxalate d'ammonium et de potassium), suivant la technique indiquée par ces auteurs ([8]). On laisse le sang sédimenter naturellement dans trois tubes, dont l'un est maintenu à 4°, le second à la température du laboratoire, le troisième à 37°. Les frottis sont effectués de 15 en 15 mn, puis colorés au mélange de Giemsa.

Pour l'examen au microscope électronique, la couche leucocytaire est prélevée et les cellules sont fixées dans une solution tamponnée de glutaraldéhyde à 3 %, puis dans une solution tamponnée d'acide osmique à 1 %.

Les préparations sont ensuite lavées, trempées dans de l'acétate d'uranyle à 1 % puis incluses suivant la manière habituelle. Les coupes sont colorées au plomb selon Reynolds.

Résultats. — L'examen des frottis montre que les noyaux des monocytes présentent des lobulations de plus en plus nettes et nombreuses avec le temps. En 2 h environ, presque toutes les cellules présentent quatre à six lobes nucléaires. A 37°, l'action est plus rapide qu'à la température de laboratoire; à 4°, les cellules ne présentent que très peu de lobulations.

Les lymphocytes, quelle que soit leur taille, présentent le même phénomène, mais le nombre de lobes nucléaires est moins grand. Les polynucléaires présentent une nette hypersegmentation, qui peut aller jusqu'à 10 ou 12 lobes nucléaires.

On remarque en outre la présence dans le cytoplasme de vacuoles contenant des cristaux d'oxalate de calcium.

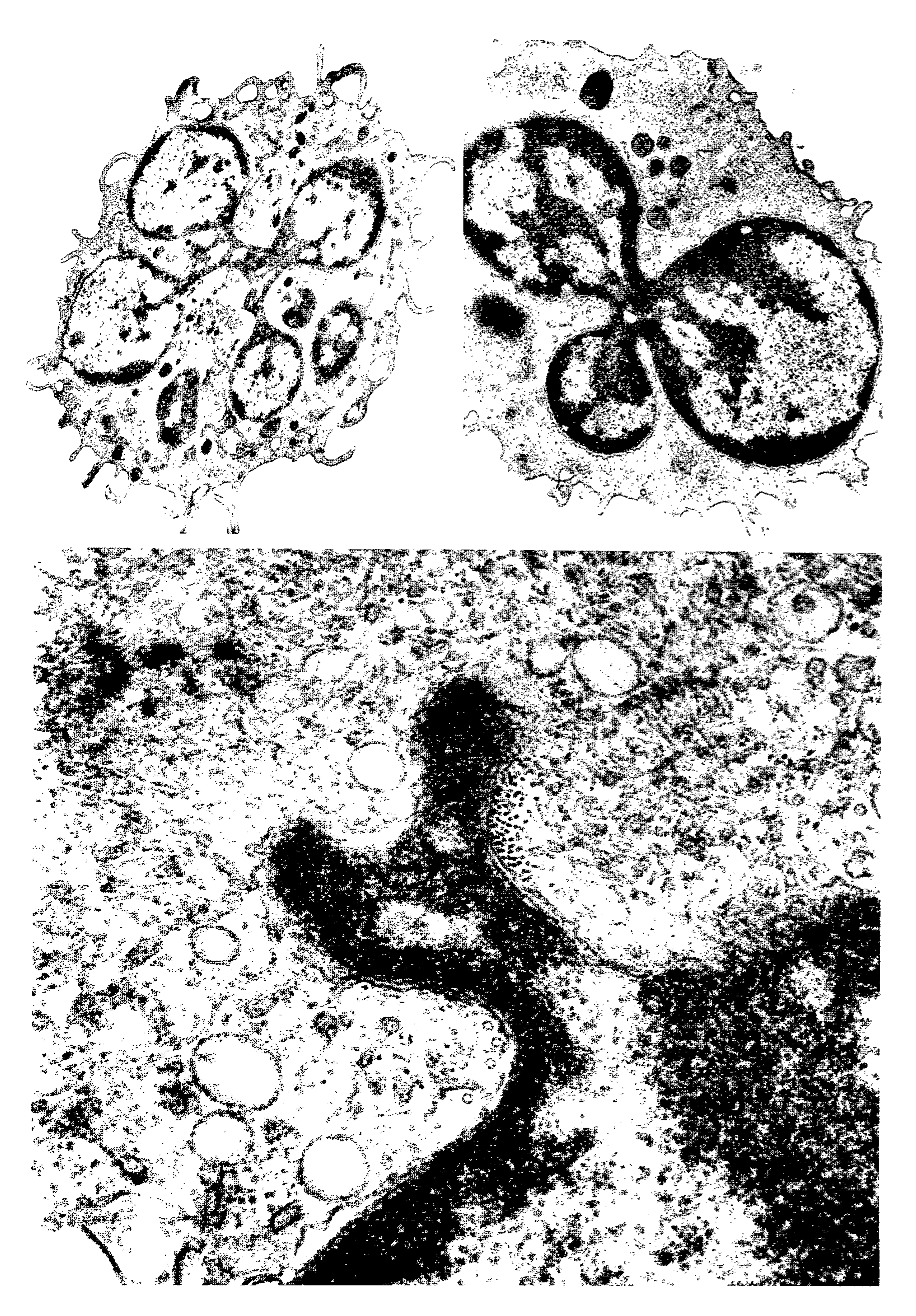
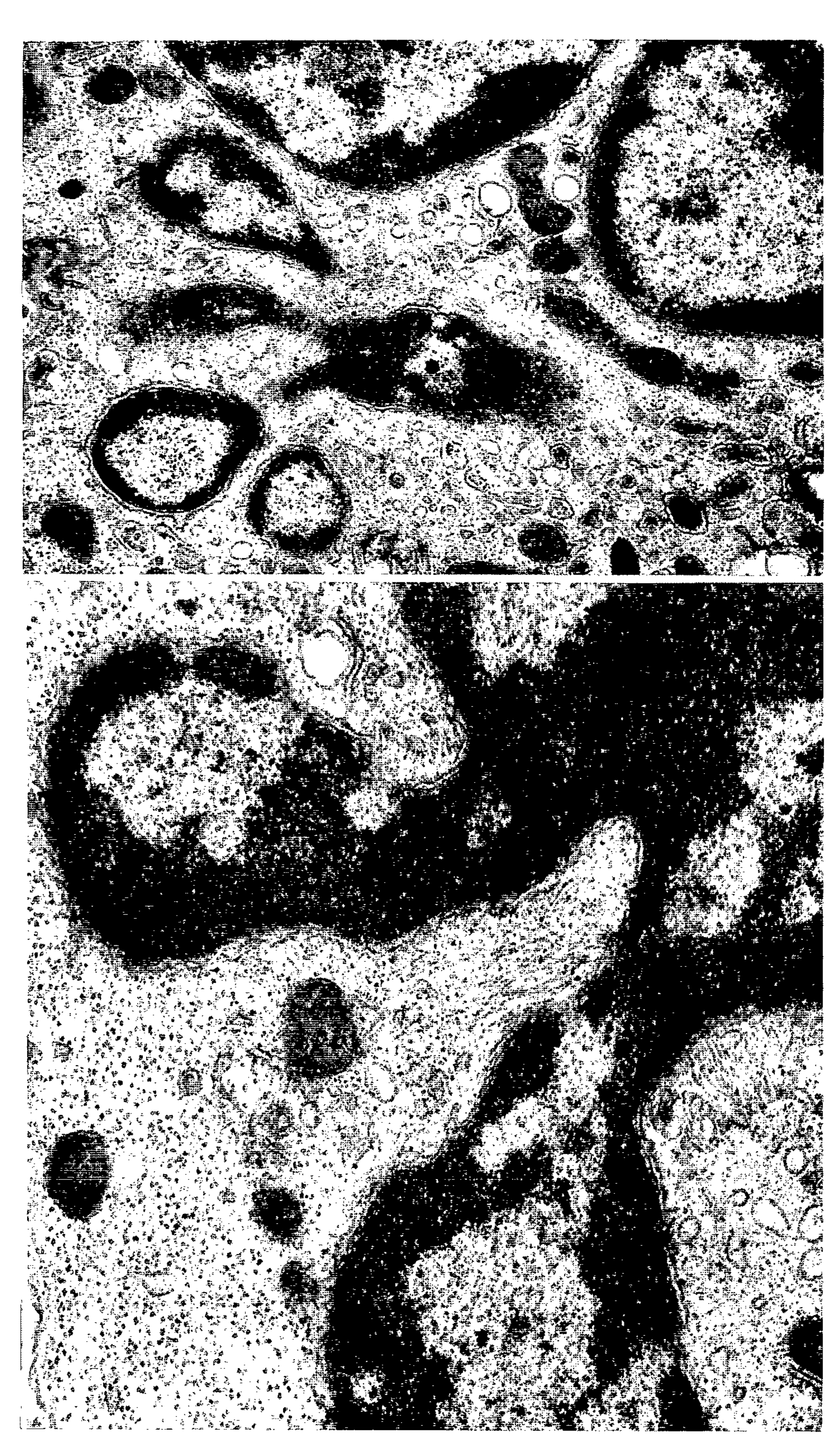


PLANCHE II.



Les préparations témoins, prélevées sur citrate de soude, héparine ou décalcifiées par passage sur colonne de résine montrent que ce même phénomène existe, après quelques heures de séjour en tube, mais qu'il est beaucoup moins prononcé : 5 à 10 % des cellules seulement présentent des incisures nucléaires.

L'examen au microscope électronique des cellules présentant les lobes nucléaires les plus nombreux et les plus nettement individualisés montre que l'aspect et la disposition générale des microtubules semblent inchangés. Par contre, les microfibrilles cytoplasmiques sont tassées les unes contre les autres, parfois parallèlement, parfois enchevêtrées, dans les échancrures des lobes. La surface du noyau de chaque lobe peut aussi présenter quelques petits vallonnements; dans chaque creux, on trouve une série de fibrilles disposées perpendiculairement à la coupe.

On ne peut dire si le nombre des fibrilles augmente ou s'il s'agit d'une simple concentration des éléments préexistants.

La planche I montre : *en haut* un monocyte et un lymphocyte après séjour de 2 h en présence de mélange de Heller et Paul; *en bas*, à un plus fort grossissement, la disposition des fibrilles coupées transversalement au niveau de l'étranglement du noyau. En bas, la coupe transversale de quatre microtubules également disposés dans l'incisure du lobe; cette disposition n'est pas constante.

La planche II montre des coupes tangentielles de la région des incisures nucléaires. Elles permettent de se rendre compte du feutrage de fibrilles qui enserre le noyau à ce niveau.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) H. Rieder, *Beiträge zur Kenntnis der Leukocytose und verwandler Zustande des Blutes*, Vogel, Leipzig, 1892.
(2) M. Bessis, *Traité de Cytologie sanguine*, 1 vol., Masson et Cie, Paris, 1954, p. 382.
(3) R. Baylet et J. Linhard, *Bull. Soc. Med. Afrique noire*, 4, 1959, p. 37.
(4) J. V. Dacie et S. M. Lewis, *Practical Hæmatology*, 7, A. Churchill, London, 1963, 3e éd., p. 6 et 7.
(5) A. Claude, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2251.
(6) S. de Petris, G. Rarlsbad et B. Pernis, *J. Ultras. Res.*, 7, 1962, p. 39.
(7) D. D. Sabatini, R. Bensch et R. J. Barrnet, *J. Cell. Biol.*, 17, 1963, p. 19.
(8) V. G. Heller et H. Paul, *J. Lab. et clin. Méd.*, 19, 1934, p. 777.

(*Centre National de Transfusion sanguine et I.N.S.E.R.M.*, 6, *rue A. Cabanel, Paris*, 15e.)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Influence du pH du milieu sur la fréquence des battements et la durée de survie du vaisseau dorsal explanté de* Cybister lateralimarginalis *De Geer (Coléoptère dytiscide)*. Note (*) de MM. **Jean David** et **Marc Rougier**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'addition de phosphates et de bicarbonate au milieu de survie (constitué de sels minéraux et d'un glucide) a permis de faire varier le pH de celui-ci de 6,45 à 7,70. Le rythme des contractions du vaisseau dorsal augmente avec le pH et, dans l'intervalle considéré, est plus que doublé. Pour les pH élevés, on note une nette accélération des battements au cours des deux premiers jours d'explantation. La durée de survie des organes augmente aussi nettement avec le pH. L'hémolymphe de *Cybister* possède un pH moyen de 7,70, valeur particulièrement élevée pour un insecte.

Le pH du milieu est généralement considéré comme un facteur très important pour les cultures de cellules et d'organes d'insectes (1) et sa valeur est généralement ajustée à celle de l'hémolymphe de l'espèce étudiée [(2), (3)]. Cependant les travaux concernant l'influence précise de ce facteur sont assez rares. On peut mentionner les recherches de Griffiths et Tauber (4) sur l'intestin isolé de *Periplaneta* et celles de Ludwig (5) et Butz (6) sur le vaisseau dorsal, respectivement de *Periplaneta* et *Tenebrio*. Dans ces travaux, les auteurs ont utilisé seulement une solution physiologique minérale et se sont contentés de considérer le rythme des contractions pendant une durée assez brève après l'explantation. Il a ainsi paru intéressant d'analyser les effets du pH dans un milieu plus complexe et d'étudier non seulement la fréquence des battements du vaisseau dorsal mais aussi la durée de survie.

Techniques. — Les expériences ont été effectuées sur un gros coléoptère dytiscidé, *Cybister lateralimarginalis*, à la température de 19°. Le vaisseau dorsal est explanté en découpant le tégument dorsal de l'abdomen auquel il reste adhérent. Les préparations placées dans des boîtes de Pétri, baignent dans 15 ml de milieu qui est renouvelé toutes les 24 h.

La fraction de base du milieu contient : NaCl, 9,82 g; KCl, 0,77 g; $CaCl_2$, 0,50 g; eau distillée, 1000 ml (7). Après autoclavage, on ajoute un glucide (glucose ou fructose, 1,5 g/l), des antibiotiques (200 000 unités de pénicilline et 20 mg de streptomycine par litre) et enfin des solutions de phosphates (Na_2HPO_4 et KH_2PO_4) et de bicarbonate ($NaHCO_3$) pour modifier le pH. Ces opérations sont effectuées dans une atmosphère stérilisée par rayonnement ultraviolet. Quatre milieux différents ont été employés :

— pH 6,45 : sans bicarbonate ni phosphates;
— pH 6,65 : contenant 30 ml/l de tampon phosphate de Sorensen;
— pH 7,55 : contenant 30 ml/l de tampon phosphate et 100 mg/l de bicarbonate;
— pH 7,70 : contenant 30 ml/l de tampon phosphate et 200 mg/l de bicarbonate.

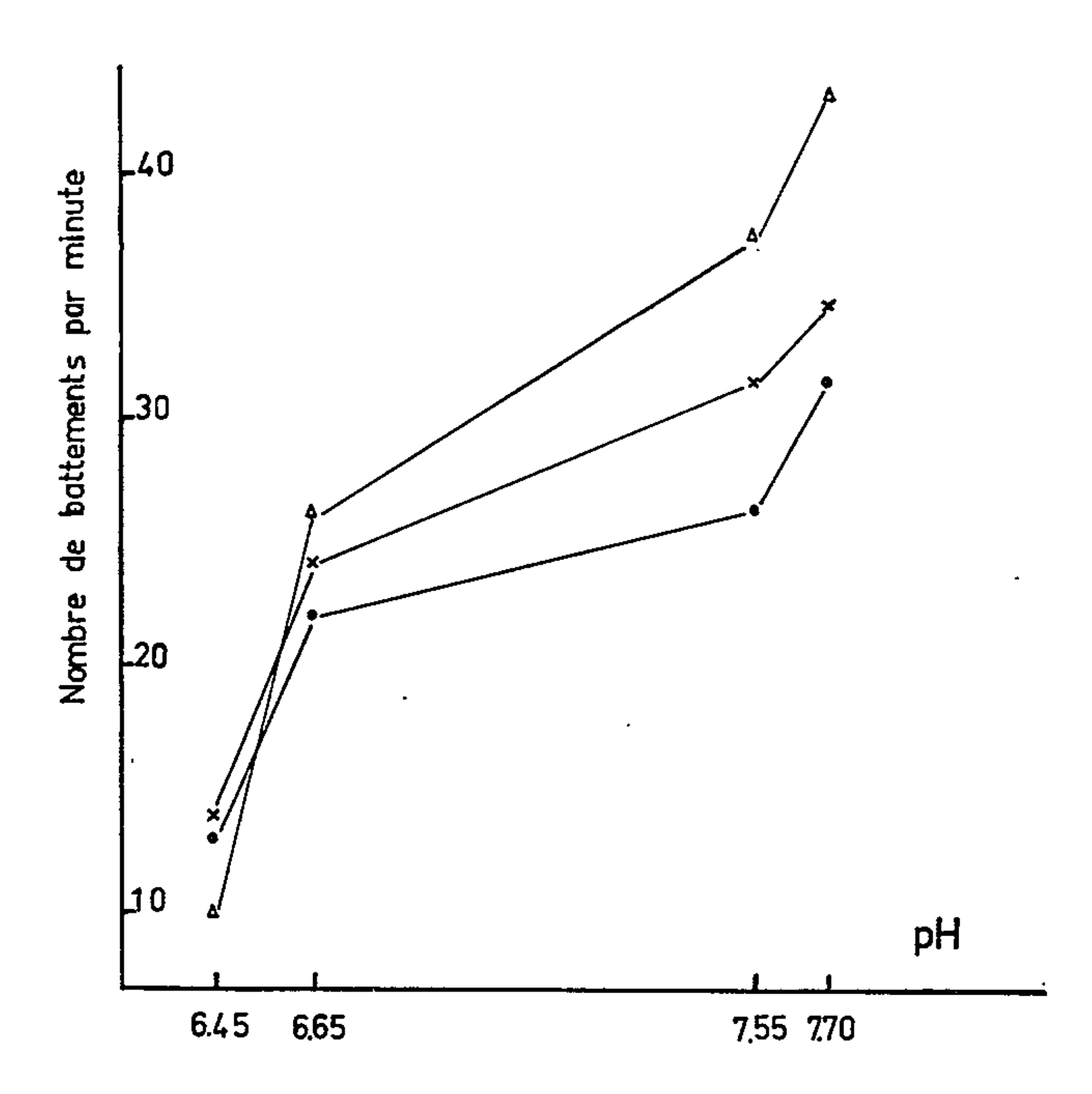
Pour chaque milieu, 10 organes différents ont été étudiés.

Résultats. — Les variations du rythme des contractions en fonction du pH et du temps sont représentées dans la figure ci-dessous.

Comme dans les travaux antérieurs [(5), (6)], on note une augmentation de la fréquence des battements avec le pH et les écarts observés ici sont

particulièrement importants. L'analyse statistique montre que, dans l'intervalle de pH considéré, cet accroissement peut être considéré comme linéaire. En outre, l'étude prolongée de chaque organe met en évidence une augmentation du rythme des contractions au cours du temps. Pour le pH de 7,55 par exemple, on passe de 26 battements par minute 2 h après l'explantation à 38 battements par minute 2 jours après. L'analyse de variance montre que le phénomène est très significatif.

Les auteurs qui ont étudié le vaisseau dorsal explanté des insectes [(5), (7), (15)] ont noté une diminution initiale rapide de la fréquence des battements due au choc opératoire, puis une période de stabilisation.



Influence du pH du milieu sur le nombre de battements par minute du vaisseau dorsal explanté. Mesures effectuées : ∘, 2 h après explantation; ×, de 16 à 24 h après explantation; Δ, de 40 à 48 h après explantation.

L'augmentation progressive observée ici semble donc constituer un phénomène particulièrement intéressant qui traduit sans doute une certaine accoutumance de l'organe aux conditions d'explantation dans un milieu plus complexe et mieux adapté.

Après un temps plus ou moins long, les cœurs explantés cessent de fonctionner et finissent ensuite par se nécroser. On peut estimer ainsi la durée totale de fonctionnement, proportionnelle à la durée de survie. Selon le critère utilisé (contraction de toutes les chambres cardiaques ou, au contraire, contraction de quelques chambres seulement) on obtient deux valeurs distinctes. Les résultats sont rassemblés dans le tableau.

Les valeurs observées sont supérieures à celles trouvées par d'autres auteurs [(8), (9), (10)] qui ont employé des milieux purement minéraux.

TABLEAU.

Influence du pH du milieu sur la durée de fonctionnement (en h.) *du vaisseau dorsal explanté.*

	pH.			
	6,45.	6,65.	7,55.	7,70.
Contraction totale.........	46 ± 11	53 ± 22	67 ± 12	83 ± 12
» partielle.......	59 ± 14	78 ± 27	132 ± 19	134 ± 30

Ceci est dû sans doute à la présence de glucides. Il est probable que l'emploi de milieux encore plus complexes permettra d'obtenir des survies encore plus longues [(11), (12)].

Une nette augmentation de la durée de fonctionnement s'observe à mesure que le pH augmente et, dans le présent travail, la valeur de 7,70 doit être considérée comme un optimum. Cette valeur paraît élevée si l'on considère que le pH de l'hémolymphe de la plupart des insectes est compris entre 6 et 7,5 (13). Chez les Dytiscidés, un travail ancien (14) effectué par une méthode colorimétrique indique, pour *Dytiscus marginalis*, un pH de 7,1. Aucune indication n'existant pour *Cybister*, des mesures ont été effectuées à l'aide d'un pHmètre spécialement équipé (16). La moyenne obtenue pour cinq individus est de 7,70. Elle correspond précisément à l'optimum trouvé pour le milieu d'explantation et constitue sans doute une des valeurs les plus élevées actuellement connues pour le sang d'un insecte.

En conclusion, le pH du milieu constitue un facteur très important pour la survie et le fonctionnement du cœur d'insecte explanté. De nouvelles expériences devront être envisagées afin de considérer l'influence de pH supérieurs à 7,70. Il sera aussi intéressant, en comparant des milieux différents mais de pH identiques, de distinguer les effets propres du pH de ceux des substances chimiques ajoutées au milieu pour modifier ce pH.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) M. F. DAY et T. D. C. GRACE, *Ann. Rev. Entom.*, 4, 1959, p. 17-38.
(2) C. VAGO et M. BERGOIN, *Entomophaga*, 8, 1963, p. 253-261.
(3) A. M. LELOUP, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 89, 1964, p. 70-77.
(4) J. T. GRIFFITHS et O. E. TAUBER, *J. Gen. Physiol.*, 26, 1943, p. 541-558.
(5) D. LUDWIG, R. TEFFT et D. SUCHYTA, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 49, 1957, p. 503-508.
(6) A. BUTZ, *Ann. entom. Soc. Amer.*, 55, 1962, p. 480-481.
(7) J. F. YEAGER et A. HAGER, *Iowa St. Coll. J. Science*, 8, 1934, p. 391-395.
(8) D. LUDWIG, K. M. TRACEY et M. L. BURNS, *Ann. entom. Soc. Amer.*, 50, 1957, p. 244-246.
(9) A. BUTZ, *J. N. Y. Entom. Soc.*, 65, 1957, p. 22-31.
(10) M. BARSA, *J. Gen. Physiol.*, 38, 1954, p. 79.
(11) CASPARI, cité *in* M. ROCKSTEIN, *Physiol. Insecta*, Acad. Press, 3, 1964.
(12) G. R. WYATT, cité *in* M. ROCKSTEIN, *Physiol. Insecta*, Acad. Press, 3, 1964.
(13) J. B. BUCK, cité *in* K. D. ROEDER, *Insect Physiol.*, J. WILEY and SONS, 1953.
(14) V. KOCIAN et M. SPACEK, *Zool. Jahrb.*, 54, 1934, p. 180-190.
(15) N. S. AGRAWAL et S. P. SRIVASTAVA, *Agra Univ, J. Res. Sc.*, 2, 1962, p. 23-47.
(16) M. le Professeur P. Laviolette a mis cet appareil à notre disposition.

(Laboratoire de Zoologie générale, Faculté des Sciences de Lyon, 16, *quai Claude-Bernard, Rhône.)*

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Effet protecteur de la procaïne sur un déséquilibre nerveux provoqué chez le Rat par un séjour au froid ou au chaud.* Note (*) de Mmes **Paulette Berger**, **Henriette Mazoué** et M. **Paul Chauchard**, transmise par M. Alfred Fessard.

La modification des chronaxies périphériques observée chez des rats placés dans des conditions de température anormales, froid ou chaud, ne se produit plus après traitement à la procaïne.

A la suite des recherches précédentes de l'un de nous sur les effets du traitement chronique à la procaïne chez le Rat blanc [(1), (2)], il nous a paru intéressant d'étudier systématiquement les effets sur des rats traités à la procaïne d'un séjour prolongé à des températures extrêmes, froide ou chaude. Comme test de l'action thermique, nous avons utilisé les modifications d'origine centrale des chronaxies nerveuses périphériques. On sait déjà que le séjour au froid entraîne chez le Rat une diminution des chronaxies au bout de 2 à 5 jours [(3), (4)].

Action du froid. — Dans deux séries d'expériences, la première fois 16 rats femelles et la seconde fois 12 rats mâles, âgés de 6 mois, ont séjourné 4 jours dans une chambre froide à + 3°C. Nous avons mesuré chaque jour leur température, laquelle est restée normale aussi bien chez les témoins que chez les rats traités. Leurs chronaxies nerveuses motrices d'extension et de flexion des orteils ont été mesurées par la méthode percutanée habituelle 4 h après la sortie de la chambre froide. Sur huit témoins la première fois, six la seconde, nous avons retrouvé la diminution des chronaxies signalée plus haut. Elle est durable, puisque alors que dans les recherches antérieures les mesures étaient prises tout de suite après la cessation du froid, ici elles le sont après 4 h. De plus, sur deux autres rats nous avons constaté la permanence de cette diminution 28 h après la sortie de la chambre froide.

Les autres rats ont reçu chaque jour pendant le séjour au froid une injection intrapéritonéale de procaïne, soit une solution de chlorhydrate de procaïne à pH 4,5-5 (chlorhydrate du *p*-aminobenzoyldiéthylamino-éthanol du commerce), soit une solution plus acide à pH 3,5 (fournie par les Laboratoires Buriat) comme celle utilisée par A. Aslan. Les doses injectées ont été soit de 10 mg/kg, soit de 20 mg/kg. Dans tous les cas les mêmes résultats ont été obtenus : les rats mâles et femelles traités à la procaïne ont, malgré le séjour au froid, des chronaxies normales, ce qui montre un effet protecteur de cette substance vis-à-vis du déséquilibre nerveux lié à l'action prolongée du froid. Un effet comparable a été obtenu par Chauchard, Mazoué et Lecoq (4) avec les ions calcium et magnésium. Le tableau ci-après résume nos résultats : les valeurs pour l'extension (Ex.)

et la flexion (Fl.) sont donnés en capacités chronaxiques exprimées en nanofarads.

Chronaxies après séjour au froid.

Témoins (14 rats).	Ex....	17	15	17	17	17	17	17	15	17	17	17	17	17	19
	Fl.....	18	18	19	19	17	19	20	17	19	20	19	19	22	22
Traités (14 rats).	Ex....	22	20	25	27	25	27	25	25	27	25	25	25	22	27
	Fl.....	45	45	40	45	47	45	40	47	45	45	45	45	45	42

Action de la chaleur. — Une série de 4 mâles âgés de 6 mois et de 10 femelles âgées de 16 mois ont séjourné 4 jours dans une chambre à 37°C. Les mesures ont été également prises 4 h après sortie de la chambre chaude. Sur sept témoins (deux mâles et cinq femelles), nous avons noté une augmentation des chronaxies, ce qui montre que le déséquilibre nerveux de thermorégulation existe aussi pour le chaud, mais en sens inverse. Sept rats (deux mâles et cinq femelles) ont reçu comme précédemment chaque jour une injection de procaïne (20 mg/kg). Nous leur avons trouvé des chronaxies normales, ce qui montre que l'effet protecteur concerne aussi le chaud. Le deuxième tableau exprime ces résultats.

Chronaxies après séjour au chaud.

Témoins (7 rats).	Ex.........	50	60	70	65	50	85	75
	Fl.........	60	80	100	95	70	100	95
Traités (7 rats).	Ex.........	27	27	25	25	25	25	20
	Fl.........	47	47	47	47	40	47	45

Conclusions. — Ainsi, les rats traités à la procaïne ne semblent pas souffrir du séjour prolongé au froid et au chaud; ils sont protégés du déséquilibre nerveux mis en évidence par la mesure des chronaxies. Cette protection, dont nous ignorons le mécanisme intime, semble due à l'action de cette substance sur les centres nerveux. Rappelons que le traitement chronique prolongé à la procaïne chez le Rat blanc induit une protection à l'égard de la crise audiogène expérimentale [5] et une élévation de résistance à l'action dépressive de l'hexobarbital [6]. Nous donnons ainsi un nouvel exemple de modification de la réactivité du Rat sous l'effet de la procaïne.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) P. Berger, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 959.
(2) P. Berger, *La Semaine des Hôpitaux (Pathologie et Biologie)*, 8, 1960, p. 1163.
(3) P. Chauchard et H. Mazoué, *C. R. Congrès international de Physiologie*, Bruxelles, 1956.
(4) P. Chauchard, H. Mazoué et R. Lecoq, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 432.
(5) P. Berger, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1934.
(6) P. Berger, *C. R. Soc. Biol.*, 153, n° 2, 1959, p. 304.

(*École Pratique des Hautes Études,*
Laboratoire de Neurophysiologie de l'Excitabilité, Sorbonne
et *Laboratoire de Physiologie,*
Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Rôle du noyau thalamique parafasciculaire dans la conservation d'un conditionnement d'évitement chez le Rat.* Note (*) de M. **Bernard Cardo** et Mlle **Françoise Valade**, présentée par M. Alfred Fessard.

Des lésions des noyaux parafasciculaires abolissent chez le Rat un conditionnement d'évitement, antérieurement acquis. L'action de l'amphétamine permet de préciser le rôle des structures thalamiques étudiées.

Des lésions bilatérales du noyau parafasciculaire perturbent ou abolissent un conditionnement d'évitement chez le Rat.

Technique. — La méthode de conditionnement d'évitement est bien connue [1]. L'animal, placé sur une grille reçoit, par l'intermédiaire des barreaux de cette grille, un choc électrique, qu'il peut éviter en sautant

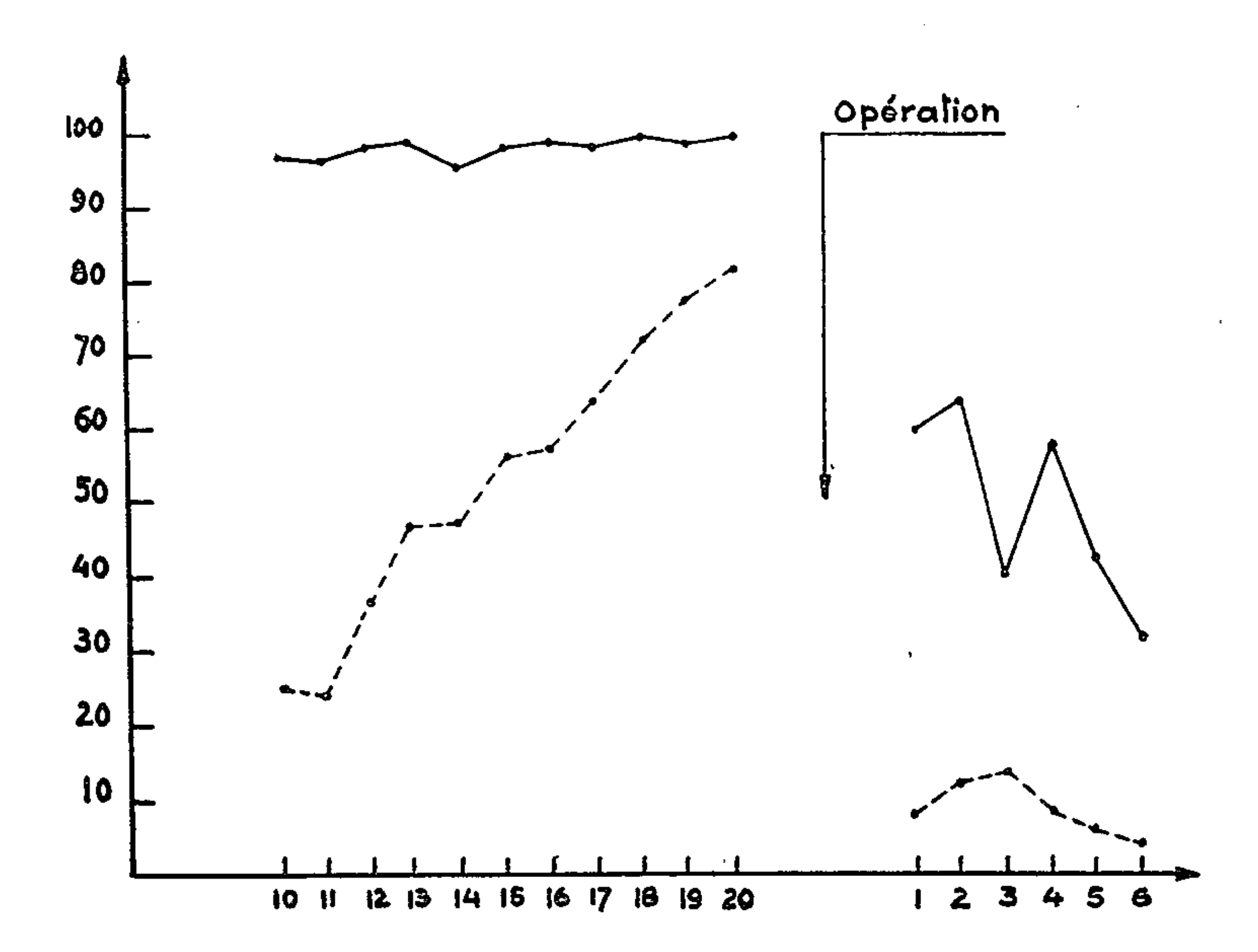


Fig. 1. — Action de lésions parafasciculaires sur la rétention d'un réflexe conditionnel d'évitement (moyennes calculées sur 14 rats).
Trait continu : réflexe inconditionnel;
» interrompu : réflexe conditionnel.
En abscisses : les séries d'essais (groupes de 20).
En ordonnées : les pourcentages de réponses.

par-dessus une barrière sur une autre grille non électrifiée. Un son pur, précédant le choc, sert de stimulus conditionnel. L'appareil, construit par la Société Racia, comporte deux améliorations importantes :

— Le mélangeur : afin que le rat ne puisse éviter le choc électrique, en recherchant sur la grille deux barreaux de même signe, cette grille a été

alimentée par du courant triphasé, ramené à un voltage convenable. De plus, un commutateur de phases envoie sur chaque barreau de la grille, à une fréquence rapide, chacune des trois phases.

— Programmation automatique : un système de programmation électronique assure la distribution automatique d'un nombre quelconque de séquences complètes, chaque séquence comprenant quatre phases : le son, l'intervalle, le choc et le repos. Le choc électrique doit être envoyé sur le

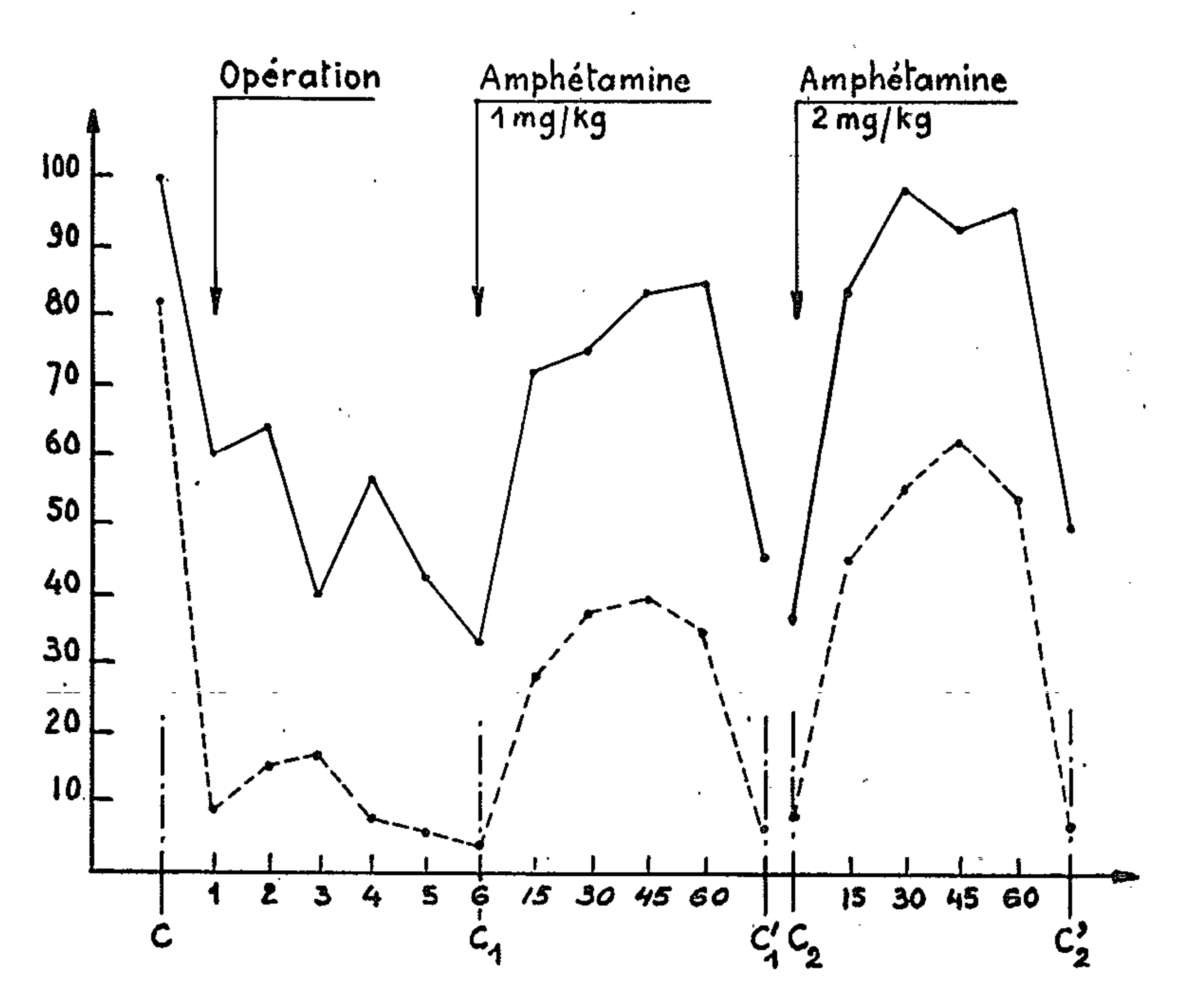


Fig. 2. — Influence de l'amphétamine sur le réflexe conditionnel d'animaux à lésions parafasciculaires (moyennes calculées sur 14 rats).

(*Voir* légende de la figure 1.)

côté de la grille où se trouve l'animal au début d'une séquence. Cette opération est assurée par le rat lui-même qui, en changeant de côté, fait légèrement basculer le plancher de la cage, sous lequel sont disposés des contacts qui, par l'intermédiaire de relais, assurent la commutation du courant ([2]).

— Signaux et réponses sont enregistrés sur le papier d'un dérouleur.

Lésions. — Les destructions ont été effectuées par la technique monopolaire : une électrode de 25/100 de millimètre vernie, sauf à son extrémité, était introduite sous contrôle stéréotaxique. L'électrode de retour était à une patte de l'animal. Un courant continu de 2 mA était alors appliqué pendant 15 s.

Résultats. — Après acquisition du conditionnement d'évitement, 20 rats mâles de même âge ont subi des lésions bilatérales du noyau parafasciculaire en utilisant les coordonnées de l'atlas de De Groot ([3]) (ant. : 2,5; prof. : 6; lat. : 1). Deux expériences différentes ont été faites :

1° La première intéresse 14 rats dont les performances préopératoires étaient les suivantes : réponses inconditionnelles, 100 %; réponses conditionnelles, 82 %. La figure 1 permet de comparer les rétentions pré- et postopératoires. Il faut noter : l'effondrement de la réponse conditionnelle, la baisse considérable de la réponse inconditionnelle et l'absence d'amélioration de la performance lors des 120 essais de contrôle.

A la fin de ces essais, l'influence de doses croissantes d'amphétamine a été éprouvée sur le conditionnement résiduel des 14 animaux. La figure 2

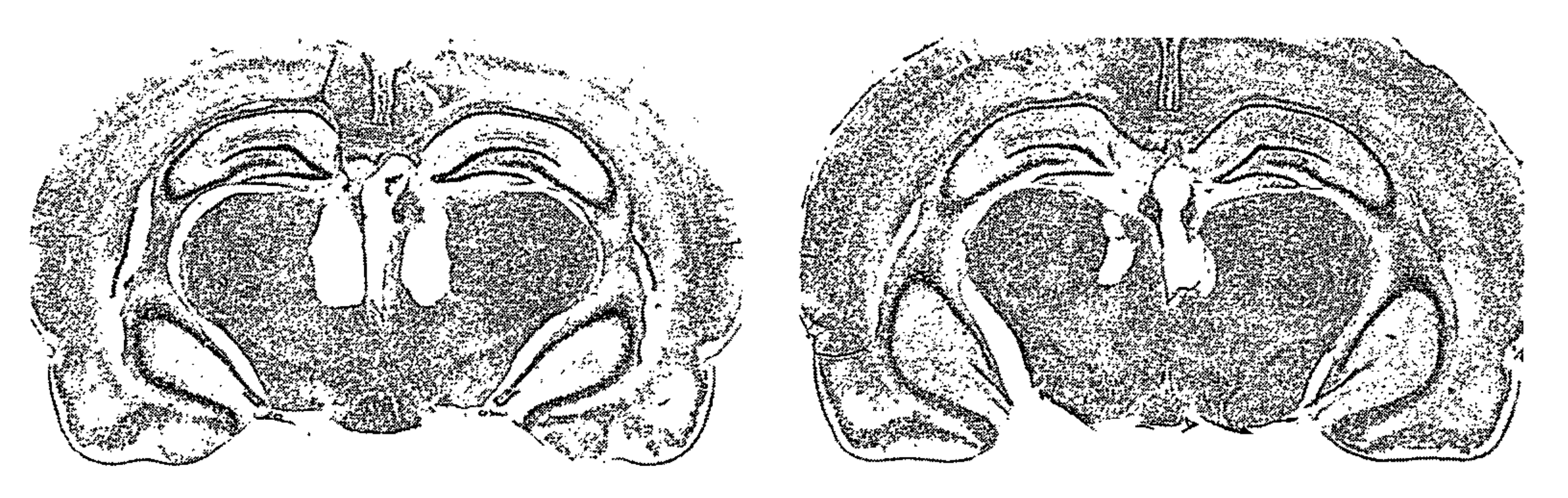


Fig. 3. — Photographies de deux coupes frontales : rat n° 13 (*à gauche*); rat n° 14 (*à droite*). Coupes de 100 μ. Coloration : thionine.

montre que des doses de 1 et 2 mg/kg de cette substance font réapparaître brutalement et passagèrement les deux réponses inconditionnelles et conditionnelles.

Le contrôle histologique des 14 cerveaux a montré que le noyau parafasciculaire était toujours atteint, mais l'importance de cette atteinte variait. Les deux documents de la figure 3 indiquent les variations extrêmes constatées : or le rat n° 13, dont les deux noyaux parafasciculaires sont détruits, avait une performance postopératoire de 0 %, alors que le rat n° 14, porteur de lésions plus petites et plus postérieures, présente des réponses conditionnelles résiduelles importantes (56 %).

2° Dans la seconde expérience (6 rats), le nombre des essais postopératoires a été de 300, afin d'éprouver les capacités de réapprentissage de ces animaux. Aucune amélioration de la performance n'a été constatée, malgré le nombre des essais. C'est ainsi que les performances moyennes, lors des 60 derniers essais, sont les suivantes : réponses inconditionnelles : 85 % (contre 100 % préopératoirement); réponses conditionnelles : 19 % (contre 80 % préopératoirement). Le contrôle histologique des six cerveaux a indiqué l'existence de lésions identiques à celles de l'expérience précédente.

Conclusions. — Conformément aux données antérieures [(1), (4), (5)], les expériences résumées ici montrent que le noyau parafasciculaire joue un rôle important aussi bien pour la rétention que pour le réapprentissage d'un conditionnement d'évitement. La suppléance pharmacologique non durable assurée par l'amphétamine montre cependant que ce conditionnement acquis préopératoirement est conservé. Ce noyau semble donc avoir plutôt une fonction dynamogénique qu'une fonction de convergence ou de mémorisation.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) B. Cardo, *J. Physiol.*, 53, n° 3, 1961, p. 1-212.
(2) D. Bovet, G. L. Gatti et M. Frank, *Sc. Repts. Ist. Super. Sanita*, 1, 1961, p. 127-138.
(3) J. De Groot, *Akad. Weten. Natuurkunde*, 52, 1959, p. 1-40.
(4) R. Thompson, *J. Comp. physiol. psychol.*, 56, 1963, p. 261-267.
(5) J. Delacour et S. Libouban, *J. Physiol.*, 56, 1964, p. 555.

(*Laboratoire de Psychophysiologie,*
Faculté des Sciences, 20, cours Pasteur, Bordeaux, Gironde.)

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Détermination de l'axe achromatique de l'œil par une méthode expérimentale.* Note (*) de M. **Romuald Jóźwicki**, présentée par M. Alfred Kastler.

Nous avons mesuré expérimentalement la position de l'axe achromatique par rapport au centre de la pupille d'entrée de l'œil pour trois sujets emmétropes et constaté qu'il existe un déplacement de cet axe du côté du nez.

Pour vérifier les résultats des calculs de la Note précédente ([1]) nous avons déterminé la position de l'axe achromatique par rapport au centre de la pupille de l'œil.

Principe de la méthode des mesures. — Le sujet regarde par un viseur un fil d'épaisseur angulaire 3′ éclairé par une lampe à vapeur de mercure à haute pression à l'aide d'un condenseur achromatique suivi par un système de filtres permettant de séparer les parties rouge et bleue du spectre de la lampe utilisée. Le sujet voit un fond rouge (d'angle de champ 3°) au centre duquel se trouve le filtre bleu (vu sous un angle de $3^{\circ} \times 12'$) situé perpendiculairement au fil. Nous avons utilisé comme pupille d'entrée du viseur un trou rond dans l'aluminure d'un miroir plan situé au foyer objet de l'objectif du viseur. Le diamètre de la pupille de sortie du viseur est 0,25 mm.

La tête du sujet est posée sur un dispositif qui permet de la déplacer dans trois directions perpendiculaires. A l'aide du miroir précédent et d'une séparatrice semi-transparente (située entre le viseur et le miroir) qui se compose de deux prismes collés, l'observateur peut voir la position de la pupille de l'œil du sujet par rapport à la pupille du viseur et donc confondre l'image de la pupille du sujet avec le plan du miroir.

Le sujet, en utilisant les mouvements déplaçant la tête dans deux directions (horizontale et verticale), peut fixer son œil dans la position pour laquelle il voit le filtre bleu au milieu du fond et le fil en coïncidence pour les filtres bleu et rouge. Pour cette position du sujet nous avons effectué une photographie pour enregistrer la place de la pupille du viseur par rapport au centre de la pupille du sujet qui a donné la position de l'axe achromatique.

La photographie a été exécutée à l'aide d'une lampe à éclairs. Les rayons, qui traversent le viseur et la séparatrice, forment l'image de la pupille du sujet sur le miroir et ensuite par réflexion sur le miroir et sur la séparatrice, ils donnent à l'aide de l'objectif l'image définitive dans le plan du film.

Pour déterminer la position de l'axe achromatique dans la direction nez-tempe le fil est vertical, pour la direction menton-front il est horizontal. L'optique du viseur est achromatique et le chromatisme de grandeur du miroir et de la séparatrice dû aux défauts d'exécution n'a pas dépassé 0″,5.

Les mesures ont été effectuées pour l'œil gauche et l'œil droit de trois personnes emmétropes. Les résultats des mesures en millimètres sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

	Œil droit.		Œil gauche.		Angle α (°).	
	Nez-tempe.	Menton-front.	Nez-tempe.	Menton-front.	Œil droit.	Œil gauche.
R. J....	0,40	0,03	−0,24	−0,19	∼4,5	∼4,5
	0,36 : 0,45	−0,03 : 0,09	−0,21 : −0,25	−0,09 : −0,33		
D. V....	0,17	0,03	−0,17	−0,03	∼4,5	∼4,5
	−0,03 : 0,37	−0,03 : 0,21	−0,02 : −0,36	−0,16 : 0,10		
M. J....	0,30	0	−0,15	−0,13	∼ 5	∼ 5
	0,05 : 0,63	−0,13 : 0,09	−0,03 : −0,36	−0,12 : −0,19		

Pour chaque œil et chaque direction (verticale et horizontale) nous avons effectué huit mesures. Nous avons abandonné les deux résultats extrêmes dont la probabilité est la plus faible.

Dans le tableau, la première ligne donne la moyenne des six mesures, la deuxième ligne donne la dispersion entre toutes ces mesures. Comme sens positifs nous avons pris les déplacements de l'axe achromatique vers le menton et vers la tempe gauche (pour les deux yeux). L'angle α, défini par l'angle entre l'axe optique de l'œil et l'axe visuel, a été mesuré à l'aide d'un ophtalmophakomètre.

D'après les résultats des mesures nous pouvons constater que pour les emmétropes comme nous l'avons prévu dans [1] il existe un décalage de l'axe achromatique par rapport au centre de la pupille de l'œil vers le nez, mais dont la grandeur dépend du sujet et ne dépend pas de l'angle α. D'ailleurs, il est très difficile d'établir une dépendance de la position de l'axe achromatique et de l'angle α à cause de la définition peu précise de l'axe optique de l'œil. Dans la direction menton-front, le déplacement de l'axe achromatique est généralement petit, mais on peut aussi en rencontrer d'assez fort (par exemple, R. J., l'œil gauche).

(*) Séance du 5 juillet 1965.
(1) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1110.

(*Institut d'Optique*, 3, *boulevard Pasteur, Paris*, 15e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action du traitement prolongé avec les hormones mélanophoriques (MSH) sur les gonades des souris mâles.* Note (*) de M. **Georges Cehovic**, transmise par M. Robert Courrier.

Après avoir démontré, chez la Grenouille et le Crapaud, l'action des hormones mélanophoriques (MSH) sur la fonction thyroïdienne [(1), (2), (3)], nous avons pu constater l'effet de ces hormones sur la thyroïde du Lapin (4) et ensuite sur le Cobaye (5) et la Souris (6).

Cette première action extrapigmentaire de ces hormones bien établie et confirmée depuis par différents auteurs [(7), (8), (9)], nous a conduit à étudier les effets de ces hormones sur d'autres glandes endocrines.

Déjà dans nos expériences antérieures sur la fonction thyroïdienne chez le Cobaye (5), nous avons constaté, lors du sacrifice de ces animaux, traités avec MSH, des modifications du volume des testicules et des vésicules séminales par rapport aux témoins : après α-MSH une diminution du poids, tandis que la β-MSH aurait plutôt tendance à les augmenter. L'étude histologique des coupes des testicules après α-MSH a montré une diminution du diamètre des tubes séminifères et une certaine atteinte de la lignée spermatique, tandis que chez les sujets traités avec β-MSH, on a pu observer seulement des espaces clairs entre les tubes, signe très probable d'un œdème de l'organe.

Depuis, nous avons repris l'étude de l'action de ces hormones sur les gonades mâles chez la Souris.

Cette Note se rapporte à deux séries d'expériences : la première est l'étude pondérale et histologique des modifications des gonades mâles après 10 jours d'injection avec les hormones mélanophoriques; la deuxième, l'étude de la capacité de reproduction des mâles après un traitement prolongé (24 ou 30 jours).

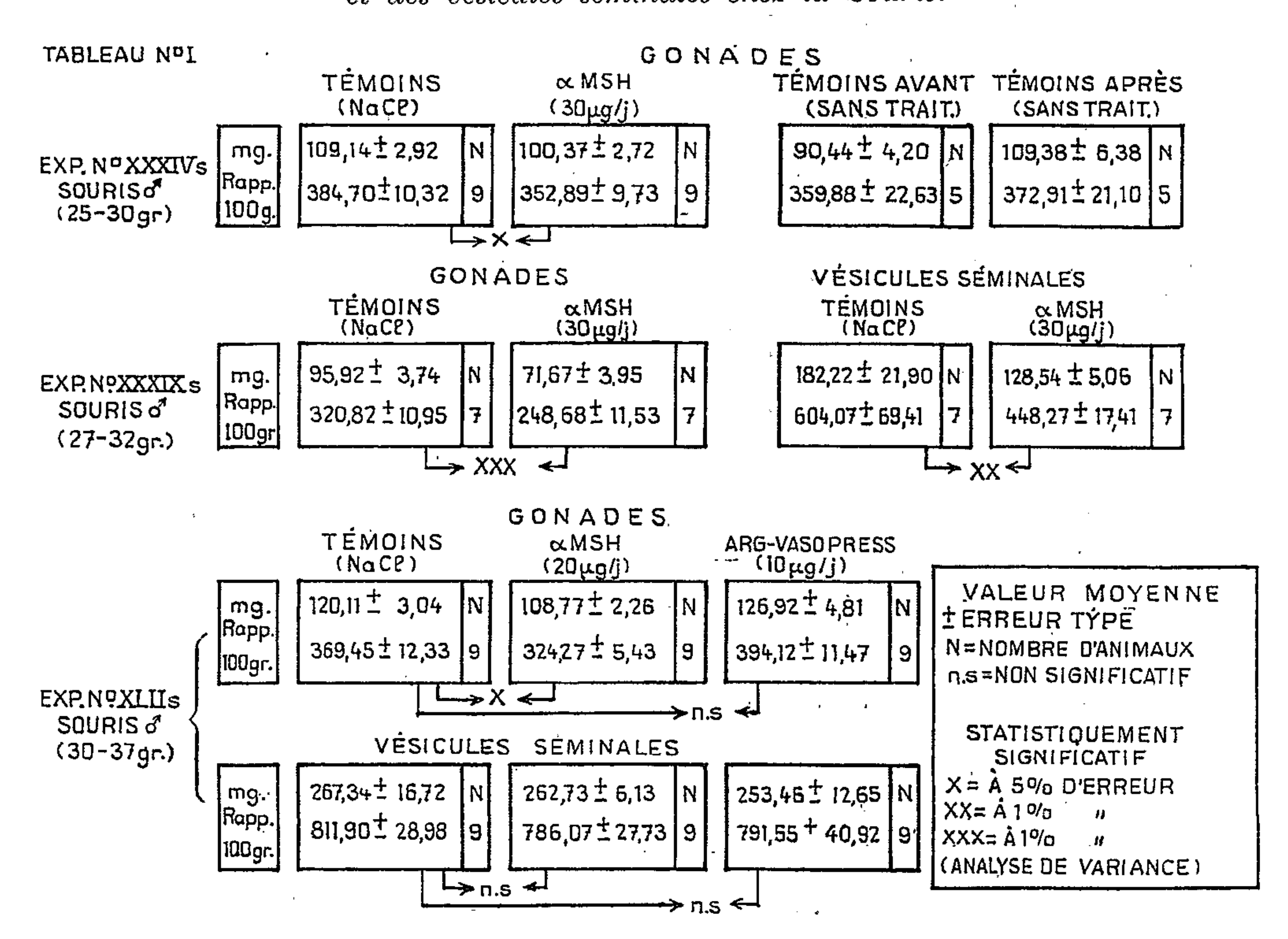
Dans ces expériences ont été utilisés chaque fois, plusieurs groupes de souris mâles (Swiss) du même lot, du même âge (6 à 8 semaines selon l'expérience), au poids le plus proche, du même élevage et à conditions égales de nourriture et d'éclairage. Dans ces deux séries d'expériences, ont été utilisées 170 souris mâles et 210 femelles.

Les substances utilisées (11) étaient α- et β-MSH naturelles purifiées (Schally), α-MSH synthétique (Li), et arginine-vasopressine (Schally), diluées dans 0,9 % de NaCl avec 0,5 % d'acide acétique. Les injections étaient faites quotidiennement (sous-cutanées) dans la région interscapulaire. Après 10 jours de traitement, les animaux étaient sacrifiés (sous l'éther) saignés, les organes prélevés, pesés et mis dans le Carnoy pour l'étude histologique.

Le tableau I groupe les moyennes des poids des gonades et vésicules séminales de trois expériences. L'étude statistique ([12]) montre une diminution constante et significative du poids des testicules après α-MSH par rapport aux témoins. La diminution des poids des vésicules séminales

TABLEAU I.

Action de MSH *sur les poids des gonades et des vésicules séminales chez la Souris.*


TABLEAU N°I

EXP. N° XXXIV s SOURIS ♂ (25-30 gr)

	GONADES TÉMOINS (NaCl)	N	GONADES α MSH (30 µg/j)	N	GONADES TÉMOINS AVANT (SANS TRAIT.)	N	GONADES TÉMOINS APRÈS (SANS TRAIT.)	N
mg.	109,14 ± 2,92		100,37 ± 2,72		90,44 ± 4,20		109,38 ± 6,38	
Rapp. 100 g.	384,70 ± 10,32	9	352,89 ± 9,73	9	359,88 ± 22,63	5	372,91 ± 21,10	5

Témoins (NaCl) → X ← α MSH

EXP. N° XXXIX s SOURIS ♂ (27-32 gr.)

	GONADES TÉMOINS (NaCl)	N	GONADES α MSH (30 µg/j)	N	VÉSICULES SÉMINALES TÉMOINS (NaCl)	N	VÉSICULES SÉMINALES α MSH (30 µg/j)	N
mg.	95,92 ± 3,74		71,67 ± 3,95		182,22 ± 21,90		128,54 ± 5,06	
Rapp. 100 gr	320,82 ± 10,95	7	248,68 ± 11,53	7	604,07 ± 69,41	7	448,27 ± 17,41	7

Gonades: Témoins → XXX ← α MSH; Vésicules séminales: Témoins → XX ← α MSH

EXP. N° XLII s SOURIS ♂ (30-37 gr.)

	TÉMOINS (NaCl)	N	α MSH (20 µg/j)	N	ARG-VASOPRESS (10 µg/j)	N
GONADES mg.	120,11 ± 3,04		108,77 ± 2,26		126,92 ± 4,81	
GONADES Rapp. 100 gr.	369,45 ± 12,33	9	324,27 ± 5,43	9	394,12 ± 11,47	9
VÉSICULES SÉMINALES mg.	267,34 ± 16,72		262,73 ± 6,13		253,46 ± 12,65	
VÉSICULES SÉMINALES Rapp. 100 gr.	811,90 ± 28,98	9	786,07 ± 27,73	9	791,55 + 40,92	9

Gonades: Témoins → X ← α MSH; Témoins → n.s ← Arg-vasopress. Vésicules séminales: Témoins → n.s ← α MSH; Témoins → n.s ← Arg-vasopress.

VALEUR MOYENNE ± ERREUR TYPE
N = NOMBRE D'ANIMAUX
n.s = NON SIGNIFICATIF

STATISTIQUEMENT SIGNIFICATIF
X = À 5 % D'ERREUR
XX = À 1 % "
XXX = À 1 % "
(ANALYSE DE VARIANCE)

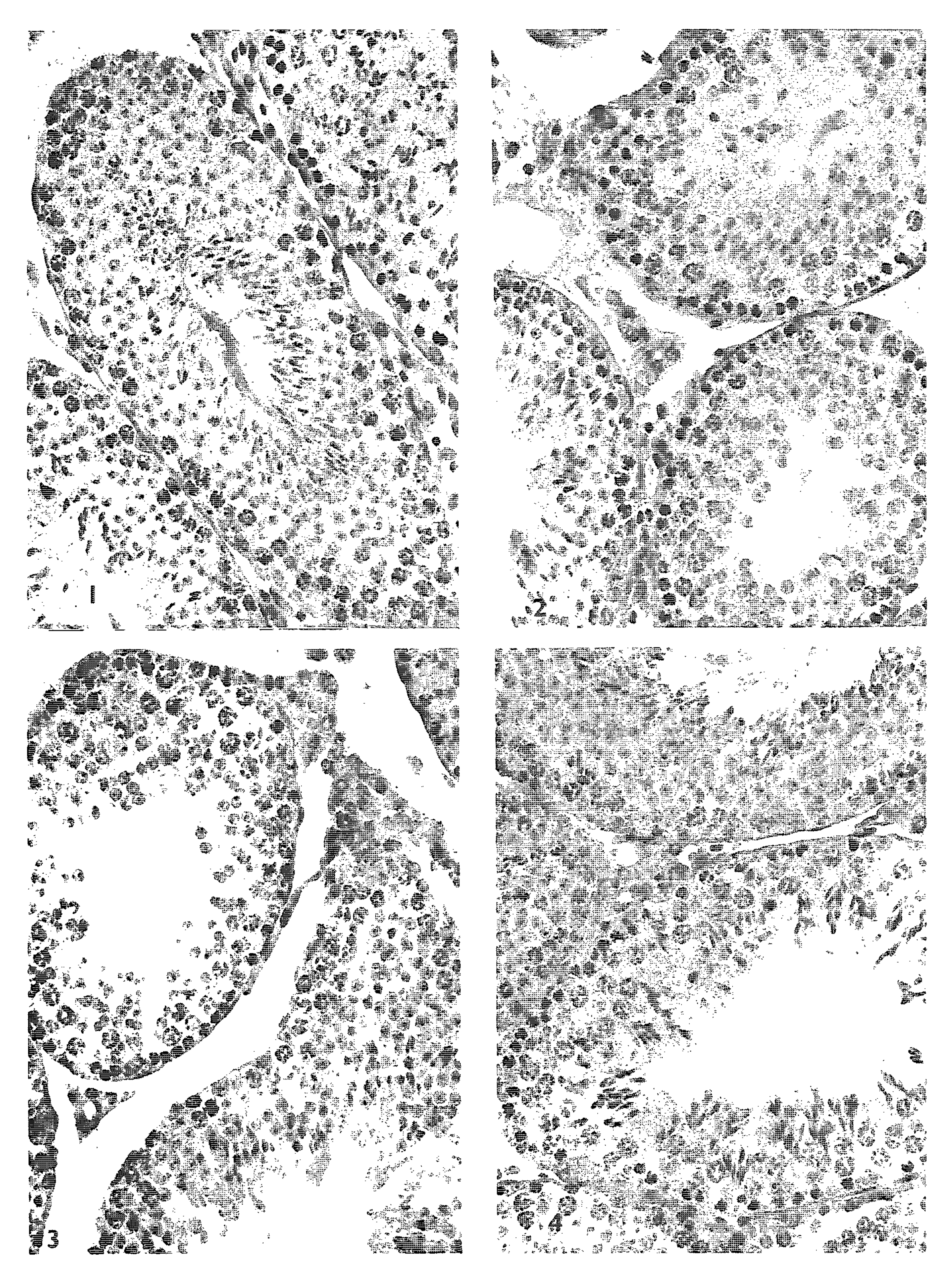
est moins constante, dans certains cas, elle est statistiquement significative (exp. n° XXXIX *s*). Dans le groupe des animaux traités avec arginine vasopressine (10 µg/jour), on ne trouve pas de modifications significatives du poids des testicules, ni des vésicules seminales.

Certaines expériences (comme le n° XXXIV *s*) comportent quatre groupes d'animaux du même âge et de même poids, dont deux groupes témoins sans traitement, le premier sacrifié au début de l'expérience et le deuxième à la fin. Deux autres groupes sont traités pendant 10 jours (α-MSH ou NaCl).

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Coupes histologiques des testicules de Souris. Fixation Carnoy. Coloration hémalun-éosine (G × 340).

Fig. 1. — Testicule témoin (XLIII *s*).
Fig. 2. — Testicule après traitement avec α-MSH naturelle (XLIII *s*).
Fig. 3. — Testicule après traitement avec α-MSH synthétique (XL *s*).
Fig. 4. — Testicule après traitement avec arginine-vasopressine (XLII *s*).


1
2
3
4

En comparant les moyennes des poids des testicules des deux groupes sans traitement entre eux et par rapport au groupe traité avec α-MSH, il apparaît que cette hormone agirait comme un frein sur le développement normal des testicules chez les jeunes souris.

L'étude histologique des coupes des testicules de ces animaux est en faveur de cette observation. Après α-MSH, on trouve une diminution du diamètre des tubes séminifères. Une certaine désorganisation de l'épithélium séminifère apparaît et la quantité des spermatozoïdes mûrs est diminuée par rapport aux témoins (*pl.* I, n°s 1, 2 et 3). Notons que l'arginine-vasopressine injectée pendant 10 jours (10 μg/jour) n'a pas donné de modifications apparentes (*pl.* I, 4).

TABLEAU II.

Expériences n°s XLIII s et XLV s sur la capacité de reproduction des mâles traités avec MSH.

	Mâles témoins (NaCl).		Mâles après α-MSH.		Mâles après β-MSH.	
Femelles mises aux mâles	(I *a*) 24 jours.	(I *b*) 30 j.	(II *a*) 24 j.	(II *b*) 30 j.	(III *a*) 24 j.	(III *b*) 30 j.
Nombre total de femelles	29	27	29	27	9	27
Nombre de femelles gestantes	23	19	16	8	6	18
% de gestations	79,3	70,4	55,2	29,6	66,7	66,7

Analyse des proportions (χ^2).

(II *a*) *versus* (I *a*) ×　　(III *a*) *versus* (I *a*) n. s.
(II *b*) » (I *b*) ××　　(III *b*) » (I *b*) n. s.

Dans leurs expériences sur le Rat albinos, Karkun et coll. [7], après 7 jours d'injections d'α-MSH (42 U. I.), n'ont pas trouvé des modifications significatives des poids de testicules. L'espèce utilisée, le nombre restreint d'animaux utilisés (au total trois groupes de six rats), nuit à l'étude statistique. Ces auteurs décrivent cependant des modifications histologiques des testicules après α-MSH, semblables à celles que nous avons observées chez le Cobaye et chez la Souris. Chez les rats traités avec β-MSH, ils trouvent des modifications histologiques encore plus importantes que celles observées après α-MSH. Le nombre restreint d'animaux utilisés par ces auteurs, doses différentes (exprimés en U. I.) et différences de structures des β-MSH issus d'espèces différentes, nécessite (surtout quant à la β-MSH), une étude plus poussée de ces observations chez le Rat.

En dehors des modifications des testicules, nous avons constaté après α-MSH chez la Souris, des modifications importantes d'autres glandes endocrines, en particulier une nette augmentation pondérale du thymus. Ces observations feront l'objet d'une autre étude.

En résumé, nos observations sur l'action de l'α-MSH sur la thyroïde, sur les gonades et le thymus, toutes actions extrapigmentaires de l'hormone mélanophorique chez les Mammifères, plaident en faveur de notre hypothèse déjà exposée [(5), (6)] sur le rôle de cette hormone dans le mécanisme de régulation des variations nycthémérales et saisonnières des différents axes endocriniens. Les recherches qui sont en cours ont pour but l'étude de ces mécanismes.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) G. Cehovic, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 740.
(2) G. Cehovic, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 772.
(3) G. Cehovic, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1114.
(4) R. Courrier et G. Cehovic, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 832.
(5) G. Cehovic, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1862.
(6) G. Cehovic, *Arch. Biochem. et Cosm.*, 72, 1965, p. 12.
(7) J. N. Karkun, A. Kar et D. P. Sen, *Ann. Biochem. and Exper. Med.*, 23, 1936, p. 253.
(8) S. Werner, J. Thierney et T. Talberg, *J. Clin. Endocr. Metab.*, 24, 1964, p. 339.
(9) C. Y. Bowers, T. W. Redding et A. V. Schally, *Endocrinology*, 74, 1964, p. 559.
(10) G. Cehovic, *C. R. Soc. Biol.* (sous presse).

(11) M. Le Professeur A. V. Schally a mis à notre disposition les substances : α- et β-MSH purifiées (porcine) et arginine-vasopressine, ainsi que M. le Professeur C. H. Li pour α-MSH synthétique.
(12) Statistique faite par M. Gérard Vassent (analyse de variance et analyse des proportions) à l'aide du calculateur électronique C. D. C. 160 A du Laboratoire de Physique nucléaire du Collège de France.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale
et endocrinologie du Collège de France,
11, place Marcelin Berthelot, Paris, 5e.*)

BIOLOGIE. — *Inhibition de la synthèse du DNA par l'aflatoxine* B_1 *au cours de l'hypertrophie compensatrice du foie chez le Rat* (1). Note (*) de Mme **Anne-Marie De Recondo**, M. **Charles Frayssinet**, Mlles **Christiane Lafarge** et **Éliane Le Breton**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Injectée après hépatectomie des 2/3 en pleine vague mitotique, l'aflatoxine bloque brutalement la synthèse du DNA; cette action ne peut être attribuée ni à un blocage énergétique, ni à une hyperactivité des DNAases I et II, ni à une inhibition des enzymes de synthèse. L'aflatoxine agirait au niveau même de la molécule de DNA qu'elle rendrait inapte à servir de « primer » (2).

Au cours d'expériences préliminaires nous avions constaté que l'aflatoxine, administrée par ingestion ou par injection intrapéritonéale avant hépatectomie partielle inhibait le processus d'hypertrophie compensatrice ainsi que les synthèses de RNA et de DNA [Frayssinet et coll. (3)]. En injectant l'aflatoxine en pleine phase de synthèse des acides nucléiques mais à des temps variables avant le sacrifice de l'animal, toujours pratiqué 36 h après l'hépatectomie, nous avons cherché à déterminer les premiers mécanismes atteints par la toxine.

Nos résultats concernant les RNA nucléaire et cytoplasmique ont été présentés par ailleurs [Lafarge et coll. (4)], nous allons exposer ici les modifications du métabolisme du DNA sous l'influence de ce puissant cancérigène hépatique.

Techniques. — Cinq lots de six rats mâles de souche Wag pesant 120 g en moyenne ont été hépatectomisés selon la technique d'Higgins et Anderson (5) et sacrifiés 36 h après.

Tous les animaux, sauf les témoins, ont reçu 100 μg d'aflatoxine B_1 cristallisée par injection intrapéritonéale à des temps variables avant le sacrifice (1, 2, 4 ou 12 h suivant les lots).

Dans chaque lot on a administré 40 μCi de thymidine tritiée à trois animaux pour l'étude du DNA (injection intrapéritonéale 1 h avant le sacrifice) et l'étude des systèmes enzymatiques a été faite sur trois autres animaux non injectés de précurseur.

Pour chaque lot nous avons pratiqué :

— *une étude biochimique :* extraction du DNA hépatique par la méthode de Schmidt et Tannhauser et détermination de sa radioactivité spécifique par comptage en scintillation liquide;

— *une étude histologique et autohistoradiographique* à partir de coupes et de frottis par apposition, ceux-ci permettant de déterminer le pourcentage de noyaux marqués et le nombre de grains d'argent révélés par noyau;

— *une étude enzymatique* : mesure de l'activité des DNAases I et II sériques et tissulaires; étude *in vitro* des enzymes de synthèse du DNA

présentes dans le surnageant d'homogénat de foie : DNA polymérases replicative et additive, facteur activant le DNA natif en DNA « primer ».

Le détail des techniques utilisées est exposé dans un article sous presse (7).

Résultats. — *In vivo :* La synthèse du DNA est presque totalement bloquée par l'aflatoxine. On peut voir, en effet, sur le tableau I que l'incorporation de thymidine tritiée dans le DNA nouvellement synthétisé est rapidement inhibée alors que la concentration de DNA par gramme de foie reste constante. Ce phénomène s'accompagne d'une nécrose partielle du tissu hépatique et d'une atteinte profonde des noyaux où la chromatine fragmentée se dispose en amas contre la membrane nucléaire et autour des nucléoles. L'étude autohistoradiographique des frottis par apposition permet de constater que, même pour des temps d'action de l'aflatoxine extrêmement courts, le nombre de grains d'argent révélés par noyau est très nettement diminué alors que le pourcentage de noyaux marqués n'est pratiquement pas touché (tableau II).

Tableau I.

Influence de l'aflatoxine B_1 *sur la radioactivité spécifique du DNA de foie de rat,* 36 h *après hépatectomie partielle.*

	Concentration (µg P. DNA/g foie).	Activité spécifique (*dpm*/µg P. DNA).	Inhibition (%).
Témoins	217	1 350	–
Animaux injectés de 100 µg d'aflatoxine :			
1 h avant le sacrifice	220	450	67
2 h » »	205	125	90
12 h » »	190	53	96

Tableau II.

Influence de l'aflatoxine B_1 *sur l'intensité du marquage des noyaux à la thymidine tritiée,* 36 h *après hépatectomie partielle.*

	Pourcentage de noyaux.			
		Marqués		
	Non marqués.	de 3 à 20 grains d'argent.	de 20 à 50 grains d'argent.	de plus de 50 grains d'argent.
Témoins	92,1	1,8	2,7	3,4
	89,5	1,4	3,3	5,8
Animaux injectés de 100 µg d'aflatoxine :				
1 h avant le sacrifice	94,9	0,85	3,35	0,9
	93,7	2,8	3,1	0,4
2 h » »	93,9	5,7	0,4	0
	94,5	5,5	0	0
12 h » »	92,3	7,45	0,2	0,05
	91,25	8,5	0,25	0

Par contre, on peut constater *in vitro* que toutes les enzymes de synthèse du DNA (phosphokinases, DNA-polymérases replicative et additive) sont hyperactives lorsqu'on les étudie en présence d'un DNA de thymus de veau comme « primer » (tableau III); on retrouve même le facteur capable d'activer le DNA natif, facteur que nous avons mis en évidence dans les surnageants de foie en hypertrophie compensatrice et dans les surnageants d'hépatomes [(8), (9)].

TABLEAU III.

Action de l'aflatoxine B_1 *sur les enzymes de synthèse du DNA au cours de l'hypertrophie compensatrice du foie.*

Enzymes.		DNA « primer ».	Témoins (36 h après l'opération).	Temps d'action de l'aflatoxine. 1 h.	2 h.	4 h.	12 h.
Phosphokinases -:- Polymérases	....	Dénaturé	1 225	2 270	2 250	1 525	710
Polymérases...............		»	1 225	1 940	2 035	1 890	1 010
Addition en bout de chaîne....		»	1 000	1 380	1 500	1 430	673
Activation du DNA natif.....		Natif	380	410	435	446	340
		Natif préincubé	1 000	1 800	1 748	1 565	868

Les résultats sont exprimés en désintégrations par minute par milligramme de protéines du surnageant.

Nous avons utilisé comme « primer » du DNA de thymus de veau hautement polymérisé préparé par la Maison Choay. Nous l'avons utilisé soit natif, soit après l'avoir préincubé en présence du surnageant d'homogénat de foie, soit après l'avoir dénaturé par la chaleur.

L'addition en bout de chaîne est étudiée en présence d'un seul nucléoside triphosphate.

Une augmentation brutale du catabolisme du DNA ne peut expliquer d'avantage le blocage de synthèse constaté *in vivo*, en effet nous avons pu vérifier que les DNAases sériques et tissulaires ne sont pratiquement pas touchées. De même les consommations de O_2 et la phosphorylation des précurseurs des acides nucléiques ne semblent pas atteintes, du moins pour les doses utilisées.

L'aflatoxine B_1 agirait donc, comme l'actinomycine, au niveau même de la molécule de DNA dont elle empêcherait la duplication tout en laissant subsister certaines synthèses de RNA nucléaire [Lafarge et coll. (4)]. Nous n'avons pu vérifier une telle hypothèse *in vitro* car l'aflatoxine est insoluble en milieu aqueux mais nous nous proposons d'étudier les qualités de « primer » d'un DNA isolé à partir de foies de rats traités par ce cancérigène.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Mlles M. Hardy, O. Fichot et J. Picard.

(2) Nous avons utilisé ce terme pour qualifier le DNA qui permet la réaction de polymérisation. Le rôle de ce DNA peut être double : rôle d'amorce et rôle de modèle.

(3) CH. FRAYSSINET, C. LAFARGE, A. M. DE RECONDO et E. LE BRETON, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2413.

([4]) C. Lafarge, Ch. Frayssinet et A. M. De Recondo, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).

([5]) G. M. Higgins et R. M. Anderson, *Arch. path.*, 12, 1931, p. 186.

([6]) G. Schmidt et S. J. Tannhauser, *J. Biol. Chem.*, 161, 1935, p. 83.

([7]) A. M. De Recondo, Ch. Frayssinet, C. Lafarge et E. Le Breton, *Biochimica Biophysica Acta* (sous presse).

([8]) A. M. De Recondo, C. Frayssinet et E. Le Breton, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2538.

([9]) A. M. De Recondo, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3092.

(*Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse, C. N. R. S.*, B. P. n° 8, *Villéjuif, Seine.*)

BIOLOGIE. — *Étude de la différenciation du tégument de* Galleria mellonella *L.* (*Lépidoptère* Pyralidæ) *par la technique des autogreffes*. Note (*) de M. **Roger Barbier**, transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

Les autogreffes, réalisées au début de l'avant-dernier stade larvaire chez *Galleria mellonella* L. (Lépidoptère *Pyralidæ*), montrent la détermination précoce et définitive de l'activité des cellules hypodermiques, ainsi que l'importance des interactions cellulaires.

Nous avons montré, chez *Galleria mellonella*, que le tégument larvaire homogène était remplacé par un tégument nymphal hétérogène. Cette différenciation brutale se réalise lors du dernier stade larvaire et fait apparaître, par exemple, sur les segments abdominaux 4, 5 et 6, de la nymphe, une zone intersegmentaire homogène et souple et une zone segmentaire hétérogène et rigide [R. Barbier ([1]), ([2])]. Dans le but de préciser le mécanisme de cette différenciation, l'ensemble de nos essais comprend des ablations de tégument, des homogreffes, et des autogreffes.

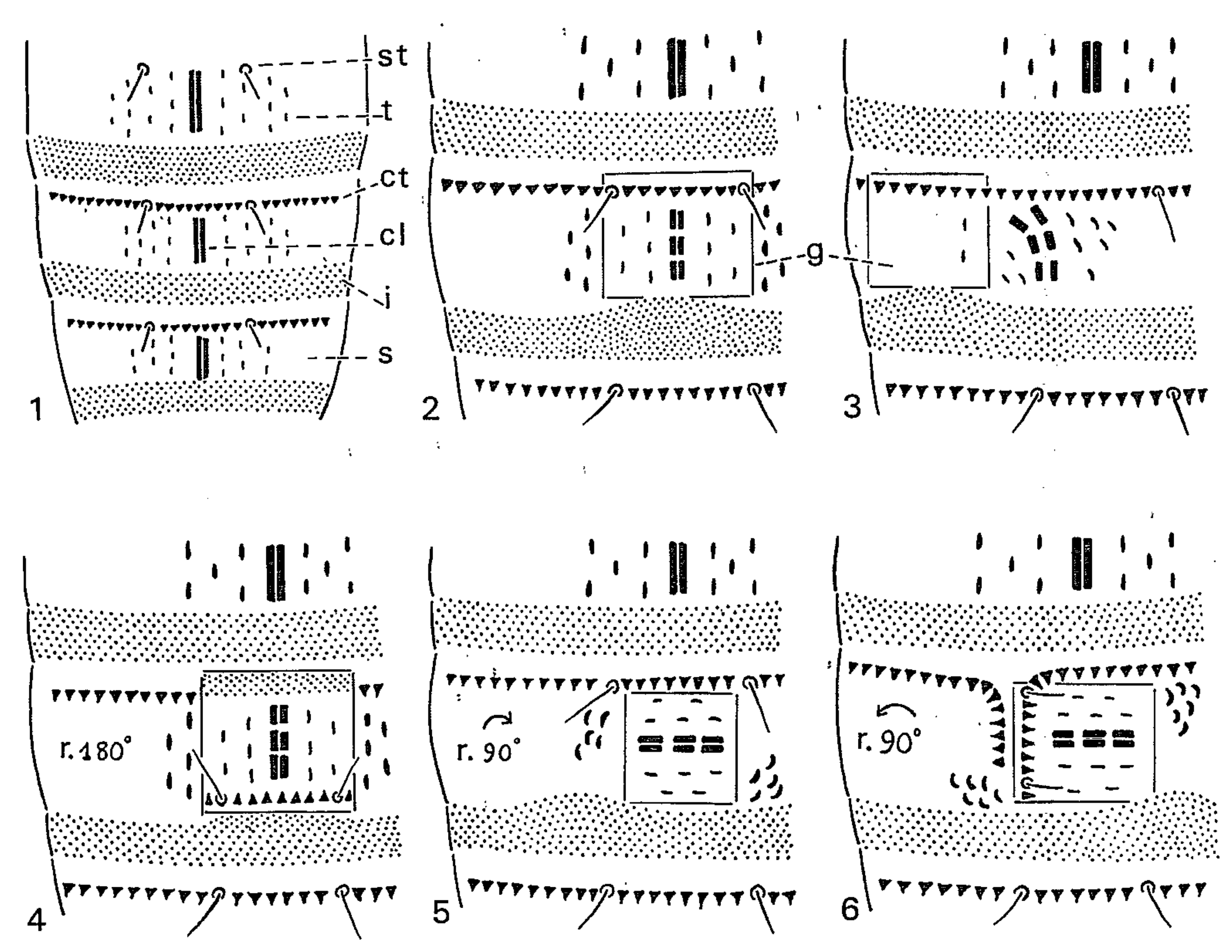
Nous envisagerons seulement ici les autogreffes. Ces opérations présentent un grand pourcentage de prise du greffon, (80 %) et permettent une désorientation contrôlée et plus ou moins considérable des éléments cellulaires. Les opérations sont faites sur des larves anesthésiées à l'éther, puis élevées isolément. Le greffon carré, de 0,5 mm de côté, correspond, chez la nymphe, à une plage tégumentaire de 1 à 1,5 mm de côté. Les greffes ont été réalisées en position médiodorsale et en position latérodorsale, sans léser le stigmate. Un greffon médio-dorsal correspond à une zone tégumentaire qui, chez la nymphe, est fortement différenciée et hétérogène. Elle présente, en plus des tubercules du tergite, des reliefs importants et orientés tels que la crête transversale antérieure avec ses deux *sensilla trichodea* et la crête longitudinale médiane (ligne ecdysiale non fonctionnelle). Un greffon latérodorsal correspond à une zone homogène et dépourvue de reliefs. Ces greffons ont été remis en place sans aucune rotation ou après une rotation de 90 ou de 180°.

Les opérations réalisées, selon cette technique, sur des larves du début du dernier stade montrent déjà l'existence d'une différenciation et d'une orientation potentielles des éléments tégumentaires. Mais le temps d'évolution est bref et nous avons préféré réaliser ces autogreffes sur des chenilles plus jeunes au début de l'avant-dernier stade larvaire. Les cellules du greffon comme celles de l'hôte subissent ainsi trois phases mitotiques correspondant à l'avant-dernier et au dernier stades larvaires ainsi qu'au stade nymphal. L'évolution du tégument est suivie sur la larve, puis sur la nymphe et enfin sur l'adulte.

Résultats. — L'ensemble des expériences permet de caractériser nettement un tégument de cicatrisation; peu reconnaissable chez la larve, il

reste totalement dépigmenté et garde le même aspect et la même transparence chez la nymphe et chez l'adulte. Les cellules de cicatrisation ne forment jamais d'exocuticule et se montrent incapables de différenciation. Dans les autogreffes, ce tégument de cicatrisation ne se forme que dans les cas accidentels de rejet du greffon.

1. *Autogreffes sans rotation du greffon.* — Ces expériences constituent une série d'essais témoins permettant d'évaluer l'action simple de l'opération sans désorientation des cellules hypodermiques.



Conséquences des autogreffes larvaires sur le tégument nymphal.

1, tégument nymphal normal (segments abdominaux 4, 5 et 6 en vue dorsale; 2, greffon médio-dorsal sans rotation; 3, greffon latéral sans rotation; 4, greffon médio-dorsal avec rotation de 180°; 5, greffon médio-dorsal n'englobant pas la crête transversale antérieure avec rotation de 90° *à droite*; 6, greffon médio-dorsal englobant la crête transversale antérieure avec rotation de 90° *à gauche*.

I, zone intersegmentaire; S, zone segmentaire; G, autogreffon; ct, crête transversale; cl, crête longitudinale; t, tubercules; st, sensilla trichodea; r, rotation du greffon.

— Dans le cas d'un greffon dorsal (*fig.* 2), celui-ci présente une croissance normale en surface, mais ses reliefs sont diminués et conservent leur orientation normale.

— Dans le cas d'un greffon latéral (*fig.* 3), celui-ci apparaît entièrement normal, mais sa présence affaiblit et désoriente les reliefs de la partie dorsale voisine du tergite : La crête médio-dorsale s'infléchit vers le greffon et s'en rapproche.

— Dans les deux cas, en plus de ces modifications de la zone segmentaire dues à un étalement et un déplacement des cellules, on assiste à une extension, vers l'avant, de la zone intersegmentaire postérieure au greffon au voisinage immédiat de celui-ci (*fig.* 2 et 3). Cette extension est due en faible partie à une augmentation de surface des cellules périphériques antérieures de la zone intersegmentaire et surtout à une multiplication de cellules gardant une taille normale.

2. *Autogreffes médio-dorsales avec rotation du greffon de* 180°. — En plus de l'affaiblissement des reliefs segmentaires et de l'extension de la zone intersegmentaire, ces essais montrent que la partie de la crête transversale comprise dans le greffon, ainsi que les sensilles, se forment en arrière du segment (*fig.* 4). Chez le papillon, les écailles de la zone du greffon sont dirigées à contre-sens, l'exuviation imaginale s'effectuant pourtant normalement. Comme dans le cas précédent, les territoires voisins du greffon ne sont pas modifiés.

3. *Autogreffes médio-dorsales avec rotation du greffon de* 90°. — Dans ces essais deux cas semblent à première vue distincts : Si le greffon n'a pas englobé la zone antérieure du tergite qui formera la crête segmentaire transversale, chez la nymphe, la crête médio-dorsale a simplement pivoté de 90° (*fig.* 5). Les écailles de l'adulte montrent également une disposition transversale. Si la zone antérieure du greffon comprend la zone formatrice de la crête transversale, celle-ci se forme longitudinalement sur le greffon, à gauche ou à droite, selon le sens de rotation de celui-ci (*fig.* 6). De plus, la rotation de la crête est accompagnée, chez la nymphe, d'une modification bien visible des secteurs voisins appartenant au porte-greffe. Les reliefs restants de la crête transversale tendent à rejoindre les extrémités correspondantes de la partie déplacée. On observe aussi un mouvement orienté des reliefs tégumentaires (tubercules) du porte-greffe au voisinage du greffon. Un tel mouvement existe même dans le premier cas (crête transversale non comprise) car, chez l'adulte, un déplacement de l'orientation des écailles du porte-greffe est toujours visible : Les écailles du porte-greffe prennent, autour du greffon, porteur d'écailles transversales, une disposition en spirale dont le sens dépend du sens de rotation du greffon. L'extension de la zone intersegmentaire est plus importante au niveau correspondant à l'arrière du greffon (droite ou gauche selon le sens de la rotation).

Conclusion. — Grâce à la parfaite tolérance mutuelle du greffon et du porte-greffe, les expériences d'autogreffes, réalisées chez *Galleria mellonella*, démontrent l'importance de trois facteurs simultanés : *La différenciation potentielle précoce des cellules hypodermiques, l'orientation également précoce de leur activité, enfin la possibilité d'interactions.* L'existence des deux premiers facteurs est démontrée par l'orientation du schéma normal des reliefs et des sensilles chez la nymphe et par celle du sens des écailles chez

l'adulte. Cette orientation reste rigoureusement conforme à celle du greffon. La disposition et le sens des éléments tégumentaires sont prédéterminés malgré deux (pour la nymphe) et trois (pour l'adulte) phases mitotiques. De plus, les cellules de la future zone segmentaire réagissent par étalement ou déplacement (affaiblissement des reliefs de la nymphe) tandis que les cellules de la future zone intersegmentaire sont capables de se multiplier. Seule, la zone intersegmentaire peut s'étendre au-delà de son territoire normal.

L'existence d'interactions entre les cellules hypodermiques devient visible sur le greffon comme sur le porte-greffe dès que les liaisons, ou l'équilibre normal des éléments, sont modifiés par une opération. Le fait que la remise en place ou la rotation de 180° du greffon n'affectent pas le porte-greffe, n'empêche pas la possibilité d'un gradient longitudinal. La rotation de 90° du greffon et, dans ce cas, la réorganisation périphérique du porte-greffe témoignent de l'importance de l'équilibre des cellules dans le sens transversal de l'animal. Ce résultat se trouve en accord avec les essais réalisés par Locke sur *Rhodnius prolixus* Stål. ([3]). La rotation d'un greffon de très petite taille induit une réaction des cellules de l'hôte et détermine leur nouvelle orientation.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) R. Barbier, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 453.
([2]) R. Barbier, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 822.
([3]) M. Locke, *J. Exp. Biol.*, 36, n° 3, 1959.

(*Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N.,*
Faculté des Sciences, 2, *place Pasteur, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Sur l'expulsion de l'acide ribonucléique nucléaire par les spermatides de* Philaenus spumarius *L.* (Homoptera, Cercopidae). Note (*) de MM. **Pierre-L. Maillet** et **Jean Gouranton** [1], transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

Les spermatides jeunes de *Philaenus spumarius* L. expulsent du RNA par certains pores nucléaires. Cette expulsion a toujours lieu du côté du flagelle et du « nebenkern ».

Introduction. — La répartition de l'acide ribonucléique (RNA) dans les spermatides a été étudiée chez le Rat principalement par Daled [2], Daoust et Clermont [3]. Le RNA nucléolaire est histochimiquement décelable dans les très jeunes spermatides, mais il disparaît très rapidement.

La microscopie électronique a permis à Clermont [4] d'observer les granules de RNA cytoplasmique sur ce même matériel. Fawcett et Ito [5] les ont signalés dans le cytoplasme de la spermatide du Cobaye.

En utilisant des précurseurs radioactifs, Monesi [6] chez une souris, Henderson [7] chez un criquet et Muckenthaler [8] chez une sauterelle, ont montré que la synthèse du RNA cesse dans la spermatide dès que commence sa différenciation.

A un stade plus avancé de la spermiogenèse, l'élimination du RNA ne fait aucun doute et sa présence a été décelée dans les corps résiduels chez le Cobaye par Stefanelli et Urbani [9], Stefanelli et Caravita [10], et chez le Rat par Lacy [11].

Il semble logique de penser que la perte du RNA nucléaire par les spermatides jeunes soit due à l'expulsion de ce dernier dans le cytoplasme, avant son élimination dans les corps résiduels. Nous avons entrepris l'étude de ce phénomène dans les spermatides de *Philaenus spumarius* L. (*Homoptera*).

Matériel et méthodes. — Pour l'observation cytochimique les testicules sont fixés dans le Carnoy (éthanol acétique, 3-1). Les coupes sont colorées par la gallocyanine et le vert de méthyle-pyronine. Certaines sont traitées, au préalable, par une solution de ribonucléase à 0,02 % dans l'eau bidistillée pendant 1 h à 65°C, tandis que des coupes témoins sont soumises à la seule action de l'eau bidistillée, dans les mêmes conditions.

Pour l'étude au microscope électronique, les testicules sont fixés pendant 1 h au tétroxyde d'osmium à 2 % dans un tampon au cacodylate à pH 7,2. Les coupes sont colorées à l'acide phosphotungstique.

Observations. — Les noyaux ronds, des spermatides jeunes, se colorent intensément par la gallocyanine et le vert de méthyle-pyronine. Dans le cytoplasme de certaines de ces spermatides, notre attention a été retenue

par des plages fortement colorées qui tranchent sur un fond plus pâle et disparaissent après action de la ribonucléase. Ces régions pyroninophiles sont toujours en liaison avec le noyau et n'apparaissent que d'un seul côté de celui-ci.

Les images obtenues au microscope électronique montrent, chez de nombreuses spermatides, une et parfois même deux zones cytoplasmiques denses, constituées de granules dont le diamètre peut être évalué à 150 Å environ (*fig.* 2). Elles sont en relation avec le noyau, au niveau des pores nucléaires, par des digitations dont la largeur est précisément celle des pores (*fig.* 2). Ces structures présentent le caractère remarquable d'être toujours situées du côté du « nebenkern » et du flagelle, c'est-à-dire du côté opposé à l'acroblaste (*fig.* 1). Cette disposition permet de les assimiler aux zones riches en RNA que nous avons détectées sur nos préparations cytochimiques. Ajoutons que le diamètre des granules est du même ordre que celui des granules de RNA, observés dans la spermatide du Rat par Clermont ([4]).

Conclusion et discussion. — Le matériel riche en RNA que nous venons de décrire, est donc expulsé à travers les pores nucléaires. Ce phénomène survient précisément au stade où la disparition du RNA nucléaire a été observée [([2]), ([3])].

L'extrusion du nucléole dans le cytoplasme est déjà bien connue dans les oocytes [Raven ([12])] où la signification métabolique du phénomène est évidemment différente. Le passage, observé au microscope électronique, peut provoquer la destruction d'une portion de la membrane nucléaire [Kessel et Beams ([13])]. Cependant, quelques auteurs [Miller ([14]) notamment pour l'oocyte de Grenouille] décrivent un matériel cytoplasmique dense, contenant du RNA, en relation avec les pores nucléaires dont le rôle, dans les échanges nucléocytoplasmiques, apparaît alors évident [Gall ([15])]. Nos observations sur la spermatide confirment cette fonction importante des pores.

Explication de la planche.

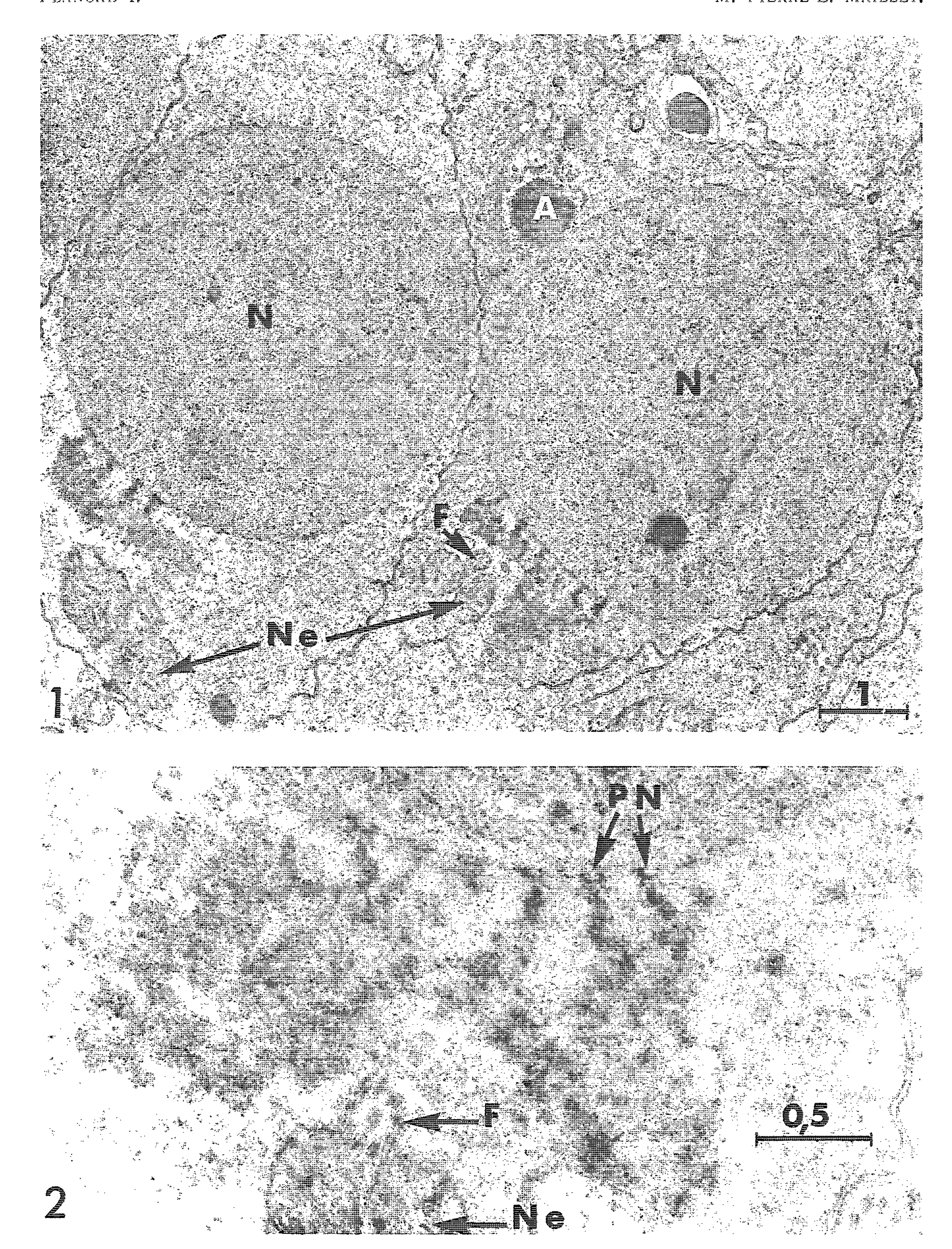
Fig. 1. — Coupe longitudinale de deux spermatides au début de leur différenciation. A, acroblaste; N, noyau; F, flagelle; Ne, « nebenkern » en évolution. (G × 15 000.)

Fig. 2. — Expulsion de RNA au travers de pores nucléaires. P. N., pores nucléaires; F, flagelle; Ne, « nebenkern ». (G × 39 750.)

(*) Séance du 19 juillet 1965.

([1]) Avec la collaboration de Mlle G. Boguais, biologiste adjointe et de M. B. Morille, aide technique.

([2]) H. J. Daled, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 40, 1951, p. 183-194.
([3]) R. Daoust et Y. Clermont, *Amer. J. Anat.*, 96, 1955, p. 255-279.
([4]) Y. Clermont, *Exp. Cell Res.*, 11, 1956, p. 214-217.


A
N
N
F
Ne
1
1
PN
F
0,5
2
Ne

(5) D. W. FAWCETT et S. ITO, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 135-142.
(6) V. MONESI, *J. Cell Biol.*, 22, 1964, p. 521-532.
(7) S. A. HENSERSON, *Chromosoma*, 15, 1964, p. 345-365.
(8) F. A. MUCKENTHALER, *Exp. Cell Res.*, 35, 1964, p. 531-547.
(9) A. STEFANELLI et E. URBANI, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 16, 1954, p. 282-287.
(10) A. STEFANELLI et S. CARAVITA, *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 34, 1963, p. 237-240.
(11) D. LACY, *J. Roy. Micros. Soc.*, 79, 1960, p. 209-225.
(12) C. P. RAVEN, *Oogenesis : The storage of developmental information*, Pergamon Press, 1961.
(13) R. G. KESSEL et H. W. BEAMS, *Exp. Cell Res.*, 32, 1963, p. 612-615.
(14) O. L. MILLER, *Electron microscopy (Proc. 5th Intern. Congress Electron Microscopy*, 2, N. N. 8, 1962).
(15) J. G. GALL, *Protoplasmatologia*, 5, n° 2, 1964, p. 4-25.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, 2, place Pasteur, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Le genre* Lithotænia, *n. g., type inédit de Coccolithophorides pélagiques en forme de rubans.* Note (*) de M. **Francis Bernard**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La récente croisière du *Coriolis*, très au large du Nord-Ouest de l'Afrique, a fourni, de 0 à 3 000 m, des centaines de rubans ou filaments couverts de coccolithes. Il s'agit d'un genre nouveau, voisin des *Coccolithus* mais pouvant atteindre 8 mm de long. Plusieurs individus frais ont montré de nombreuses cellules en file, pourvues de chloroplastes.

Depuis longtemps, nous avions remarqué dans le plancton atlantique subtropical (et dans le courant permanent qui en amène vers Alger) de longs rubans incolores, au plus de 25 μ de large, interprétés alors comme du seston, comme des filaments côtiers d'origine végétale. Mais la croisière « Equalant » effectuée en juin 1964 par le *Coriolis*, navire de l'Office de la Recherche scientifique d'outre-mer, a permis de recueillir pour nous 82 échantillons d'eau de mer, très au large des côtes, depuis la latitude de Lisbonne jusqu'à celle de Port-Étienne (Mauritanie), surtout dans le courant des Canaries.

En comptant les Flagellés de ces eaux au microscope inversé [méthode d'Utermöhl, modifiée par Steemann-Nielsen ([1])], 1224 *Lithotænia* ont été rencontrés. Ce sont donc des Algues calcaires banales dans cette zone pélagique de l'océan : il y en a en moyenne 15 par millilitre et aucune des 82 prises d'eau n'en est dépourvue. Mais la plupart étaient plus ou moins altérées. Les individus complets et frais, colorés, correspondaient seulement à 20 rubans, présents à tous les niveaux de récolte, de 0 à 3 000 m, mais en majorité dans les eaux moyennes (60 à 900 m), pauvres en plancton total et très oxygènées. Leur milieu optimum est ainsi un milieu oligotrophe accentué.

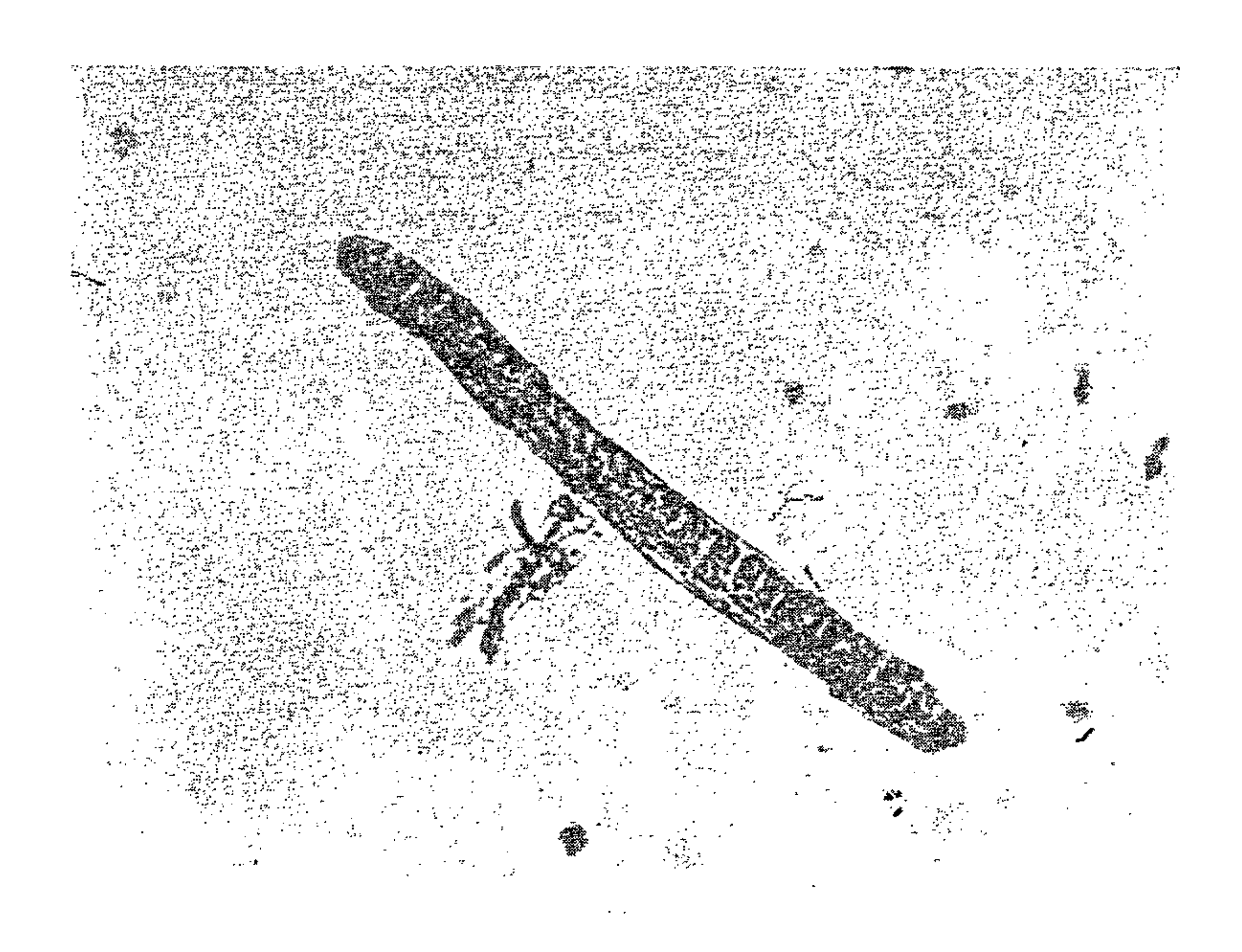
La description détaillée du genre, avec les diagnoses et les figures de quatre espèces, paraîtra ([2]) en octobre 1965. En voici l'essentiel :

Les *Lithotænia* sont des *Coccolithaceæ* aplaties en rubans allongés. Leur longueur varie de 10 à 8 330 μ parmi les centaines d'échantillons mesurés. La largeur varie de 4 à 47 μ, mais dépasse rarement 19 μ, même chez les plus longs individus.

La coque, mince (0,5 à 5 μ), contient des placolithes typiques, généralement semblables à ceux des *Cyclococcolithus* (Kamptner) ([3]). En majorité, les grands *Lithotænia* conservent de telles plaques circulaires, seule une minorité (environ 10 % des spécimens) acquiert des plaques elliptiques, dont le pore central reste habituellement circulaire, ombiliqué ou non. Mais plusieurs rubans montrent tous les intermédiaires entre de petites plaques rondes de 3 à 5 μ, et de grands éléments elliptiques de 12 à 23 μ.

Cette forte variabilité des coccolithes dans un même individu amène à douter de la systématique actuelle, et même de la possibilité de baser des descriptions sur des plaques isolées.

Le genre connu le plus voisin serait *Umbilicosphæra* Lohmann, 1920 ([4]) : comme celui-ci, il est pélagique de l'Atlantique chaud, pluricellulaire, et présente en surface des « stries » entrecroisées. Mais il n'est pas comprimé en rubans, et, chez *Lithotænia*, il y a souvent des stries hélicoïdales, en réalité sortes de fils entourant la coque. Enfin, les coccolithes d'*Umbilicosphæra* ont des plaques internes presque nulles, tandis que celles des quatre *Lithotænia* décrits sont presque aussi larges que les plaques externes correspondantes.



La figure représente un exemplaire frais de *L. vulgaris*, la forme la plus commune, à placolithes très minces, circulaires, dont plusieurs se voient sur le cliché. Ce *Lithotænia*, long de 108 μ, contenait 23 cellules alignées, colorées en vert jaune par des plastes (un plaste de 4 à 5 μ dans chaque cellule). Il est probable que l'individu-record (un *L. vulgaris* incolore de 8 330 μ, large de 15 à 17 μ) avait à l'état frais des milliers de cellules. La pigmentation varie beaucoup, certains *Lithotænia* étant jaune d'or, d'autres rouge foncé grâce à des promélanines, d'autres verts.

En conclusion, la présente étude élève au rang d'Algues calcaires certaines des rubans flottant communément en mer, confondus jusqu'ici avec des débris de plantes côtières et pris pour du seston. On en retrouvera sans doute dans toutes les mers chaudes. Mais la systématique de pareils organismes, probablement dépourvus de sexualité si l'on en juge d'après les Flagellés calcaires les mieux observés, rend la notion d'espèce bien aléa-

toire : les quatre formes nommées par nous ont plutôt valeur de clones ou de taxies, bien que leurs placolithes respectifs soient très distincts jusqu'à présent.

(*) Séance du 28 juin 1965.

(1) J. *Conseil Int. Expl. Mer*, 8, 1933, p. 201.
(2) *Pelagos*, revue de l'Institut Océanographique d'Alger, 2, fasc. 3, s. p., 1965.
(3) *Arch. f. Prot.*, 88, 1937, p. 279-316.
(4) *Arch. f. Biontologie*, 4, 1920, p. 1-600.

(*Institut Océanographique,
Jetée Nord, Alger, Algérie.*)

ÉCOLOGIE. — *Premières recherches sur la faunistique et l'Écologie des Palmipèdes et Échassiers en Guinée Portugaise : régions littorales et archipel des Bijagos.* Note (*) de M. **René de Naurois**, transmise par M. Henri Heim de Balsac.

Les études faunistiques de Salvadori, Monard et surtout Frade avaient porté presque exclusivement sur la partie continentale du pays. L'écologie et la biologie des Palmipèdes et Échassiers restaient à étudier.

La plaine de Guinée portugaise (latitudes extrêmes : 10° 50′ et 12° 40′), recouverte d'une savane arborée et dans le Sud de forêt dense, est profondément entaillée par les « rias » et chenaux de marée, la mangrove pénétrant jusqu'à plusieurs dizaines de kilomètres. Les eaux fluviales ont été trouvées relativement pauvres en poissons d'eau douce, parfois riches en poissons d'estuaire. L'archipel des Bijagos s'étend sur 100 km d'Est en Ouest, 80 km du Nord au Sud et comprend une quarantaine d'îles et îlots plats, partiellement sableux. Les *îles* sont densément boisées (taillis épais, *Elaeis guineensis*), découpées par des marigots et entourées de Palétuviers. La roche (latérite) apparaît sur certaines côtes. Les *îlots* sont occupés soit par une mangrove épaisse, soit seulement par des graminées et une ceinture de plantes halophyles, voire un simple tapis d'*Ipomea*. Dans le Sud quelques bancs de sable sans végétation émergent à marée haute. L'amplitude des marées est de 4 m aux vives eaux; la vitesse maximale des courants de marée atteint près de 4 nœuds. Les fonds, en dehors du chenal du Geba sont très faibles et de vastes étendues vaseuses et sablo-vaseuses « découvrent ». Total annuel des précipitations : 2 à 2,5 m. Les premières tornades surviennent fin mai (mousson), mais la hauteur en juin n'est encore que de 150 à 250 mm. Dernières pluies en octobre.

1. Palmipèdes. — 1. 1. *Colonies sur les îlots.* — *Anhinga rufa* est beaucoup moins abondant dans les Bijagos que dans le delta du Sénégal. Nous n'avons pu découvrir qu'une colonie de quelques dizaines de couples. Ponte de juillet à septembre. *Phalacrocorax carbo lucidus* n'était pas signalé par Frade. Quelques dizaines de couples s'installent au même endroit (et sur les mêmes arbres) que les *Anhingas*, mais *après* ces derniers : ponte en novembre-décembre. *Phalacrocorax africanus*, rare dans l'archipel, n'a jamais été trouvé nicheur, non plus que *Pelecanus rufescens* pourtant abondamment représenté.

1.2. *Colonies sur le continent.* — Nous ne connaissons que deux colonies de *Pelecanus rufescens* (plusieurs milliers) : ponte d'août à mars, sur les grands arbres entourant des villages, à proximité des marigots. Les singes n'ont jamais été vus au voisinage. Nous n'avons pas réussi à découvrir la reproduction des Anatidés.

2. Ardéidés. — 2.1. *Nicheurs sur les îlots, en colonies mixtes.* — A l'exception de deux colonies situées sur le continent, les Ardéidés ne se reproduisent que sur les îlots. La présence de singes sur les îles principales explique sans doute ce fait. Encore certains îlots sont-ils parfois désertés : dans un cas nous avons découvert un Python qui avait pu effrayer les nidificateurs. Les évaluations quantitatives indiquent des ordres de grandeur et l'importance relative des peuplements. Les oiseaux s'installent le plus souvent dans les mangroves, parfois sur les arbres en pleine terre et la végétation lianescente. Pour toutes les espèces, la ponte se prolonge jusqu'à la fin de septembre; les derniers jeunes sont au vol en décembre : *Bubulcus ibis* par milliers : la ponte ne débute pas avant juin; deux estomacs (en mai), loin de contenir des orthoptères comme nous l'attendions, étaient bourrés de pulpe de noix de palme. *Melanophoyx ardesiaca*, rare : une observation de reproduction en septembre. *Egretta alba* par centaines; Ponte dès la fin juillet. *Egretta garzetta*, par dizaines, et *Egretta gularis* par milliers : les plumages des *gularis* sont très foncés, très peu de sujets portant des plages blanches. Estomacs remplis de petits poissons. Ponte dès la fin mars, deux mois avant les premières pluies. *Nycticorax nycticorax*, par milliers; ponte semble-t-il dès fin mai. *Butorides striatus*, très abondant dans les Bijagos; colonies *juxtaposées* à celles des autres ardéidés; nids soit sur les arbustes et lianes, soit au sol dans les hautes herbes : ce type d'emplacement paraît destiné, sur les îlots sans arbres, à protéger les nids de la violence des tornades. Ponte à partir de juillet sinon plus tôt. *Ardeola ralloides*, signalé en Guinée par Frade, n'a jamais été identifié par nous.

2.2. *Nicheurs sur le continent.* — Les zones sèches ont été parcourues sur une profondeur de 20 à 50 km. Dans les mangroves nous n'avons pu procéder qu'à des « sondages » (l'ensemble a en outre été survolé à basse altitude, seuls les nicheurs isolés passant inaperçus). Nous n'avons découvert que deux colonies : sur une « île » de taillis dans la lagune de Cufada, des profondeurs de plus de 2 m assurant la protection. Étaient présents : *Egretta alba* et *gularis*, *Nycticorax nycticorax*, et en pleine ville de Bissau, sur un arbre de 35 m de hauteur : *Egretta alba*.

3. Autres Échassiers. — 3.1. *Nicheurs en colonies.* — La reproduction de ces espèces n'a lieu que sur le continent. Leur absence dans les îles est surprenante; quatre colonies de *Leptopilos crumeniferus* (chacune 10 à 20 couples) ont été découvertes sur de grands arbres isolés auprès de villages. Ponte à partir de la mi-janvier, ne semblant pas se prolonger au-delà de février. Une colonie (plusieurs milliers) de *Tantalus ibis* voisine à Safim avec les Pélicans : début de ponte en novembre et jusqu'à février. *Dissoura episcopus* et *Ephippiorynchus senegalensis*, rarement rencontrés, ne se reproduisent pas dans les régions côtières. *Threskiornis ethiopicus* ne niche pas dans les régions côtières du continent; quatre colonies

(500 couples au total) ont été trouvées dans les Bijagos : nids à terre (îlots nus), sur les arbustes et lianes, dans la mangrove. Ponte de la mi-mars à la fin septembre. Quelques centaines de *Platalea alba* se rassemblent en deux colonies : sur des îlots au Sud de l'archipel (nids posés sur le sable ou sur *Ipomea pes-capræ*) et dans une mangrove d'îlot (sur l'emplacement d'une colonie d'Ardéidés après évacuation des lieux par ceux-ci). Ponte en décembre-janvier.

3.2. *Nicheurs isolés.* — *Ardea goliath* n'a été trouvé nicheur que dans les mangroves d'îlots; dans un cas, quatre aires, bien séparées, sur 8 ha. Début de ponte (avec synchronisme remarquable) vers le 20 août; ne doit pas se prolonger au delà de septembre. *Ixobrychus minutus payesi*, rare, n'a été découvert qu'une fois dans un marais du Sud de la Province. La ponte avait eu lieu en août. De *Nyctiocorax leuconotos*, rare, nous n'avons découvert que deux nids sur des îlots, en mangrove dense. La ponte avait eu lieu au début d'août. *Hagedashia hagedash*, a été trouvé nicheur principalement, sinon exclusivement, sur les îlots à Palétuviers. Aucune ponte en avril-mai; une en juillet; les autres en août-septembre. *Scopus umbretta*, régulièrement réparti sur les côtes continentales (et au bord des lacs), n'a jamais été trouvé dans les Bijagos. L'aire de *Balearica pavonina* n'a été trouvé qu'une fois dans les marais au Sud de la province : ponte du début de septembre.

Conclusions. — 1° C'est sans doute pour des raisons climatiques (température, hygrométrie) que certains Ciconiidés apparaissent à peine dans les régions cotières. Pélicans et Tantales en énormes colonies, Marabouts en petits groupes nichent au contraire à proximité de la mer recherchant, comme certaine colonie d'Aigrettes, le voisinage des humains. Les autres échassiers, pour leur reproduction, se concentrent sur les îlots, soit par milliers en groupes mixtes, soit par dizaines ou centaines comme nicheurs isolés. Lagunes et marais procurent à certaines espèces la sécurité nécessaire. La prédation par les singes (aussi par les hommes ?) semble jouer un rôle déterminant dans le choix entre des solutions extrêmes : nidification isolée (et cachée) ou au contraire en colonie (et tapageuse autant que voyante), sur les îlots inhabités ou au contraire dans les villages.

2° Les Échassiers, absents ou rares sur les vases proprement dites, ont à leur disposition deux types de gagnages : d'une part les zones humides et marécageuses (tant sur le continent que sur les îles); d'autre part les zones intercotidales à pente moyenne et pierrailles où ils pêchent sans avoir à se déplacer beaucoup avec le flot et le jusant. Les Spatules, peu nombreuses au total, se nourrissent sur les étendues sablo-vaseuses, mais non sur les vases, trop gluantes et trop peu nutritives. Les forts courants, dus au grand marnage sur des pentes presque nulles, rendent difficile l'alimentation des Flamands de passage, d'ailleurs peu nombreux. On est réduit aux conjectures pour rendre compte de la faiblesse en effec-

tifs des Anhingas et Cormorans : raisons climatiques, pauvreté des eaux fluviales et marines en nourritures adéquates ?

3° Les époques de ponte sont tantôt très étalées (Aigrettes, Pélicans), tantôt relativement courtes (Spatule, Héron Goliath). C'est en saison des pluies que la reproduction des Ardéidés bat son plein, ce qui s'explique aisément pour le Héron garde-bœufs, grand mangeur de sauterelles. Mais l'alimentation en poissons et organismes marins est indépendante des précipitations et l'accroissement d'insolation joue peut-être un rôle déclenchant pour les nicheurs précoces : Aigrettes, Bihoreaux, Ibis sacré. D'autres groupes ont une reproduction automnale ou hivernale (Tantale, Spatule, Cormoran) sans qu'on en puisse découvrir d'emblée la raison.

(*) Séance du 26 juillet 1965).

(1) J. Bourcart et Cl. Francis-Bœuf, *Actualités scientifiques et industrielles*, 1942.

(2) F. Frade et A. Bacelar, *Catalogo das Aves da Guiné Portuguesa*; I, *Non passeres* (*Anais*, Junta de Investigacoes do Ultramar); II, *Passeres* (*Memorias da J. d. I. d. U.*, 1955-1959).

(3) F. Frade, F. Correia da Costa et J. Goncalves Sanchez, *Possibilidades de melhoramente da pesca indigena nas aguas interiores da Guiné Portuguesa* (*Anais*, Estudos de Zoologia, 1955).

(*Institut de Zoologie*, 23, *rue Gosselet*, *Lille*
et *Faculté des Sciences*, B. P. 1539, *Dakar*.)

EMBRYOLOGIE CHIMIQUE. — *L'hormone sexuelle de l'embryon de Poulet femelle est-elle un stéroïde phénolique* ? Note (*) de M. **Jean-Pierre Weniger**, présentée par M. Étienne Wolff.

Une activité œstrogène (test d'Allen et Doisy positif) avait été mise en évidence dans l'extrait éthéré brut de milieux sur lesquels des gonades d'embryon de Poulet femelles avaient été cultivées *in vitro*. Elle se retrouve dans la fraction des stéroïdes phénoliques. Les extraits de testicules préparés dans les mêmes conditions n'ont pas d'activité œstrogène.

Dans des Notes précédentes [(1), (2), (3)], j'ai montré que l'extrait éthéré brut de milieux sur lesquels j'avais cultivé des gonades d'embryon de Poulet femelles était doué d'activité œstrogène (test d'Allen et Doisy positif). La recherche de l'activité œstrogène dans la fraction des stéroïdes phénoliques s'imposait.

Méthode. — J'ai appliqué la méthode d'extraction et de purification des stéroïdes œstrogènes de L. L. Engel, W. R. Slaunwhite, P. Carter et I. T. Nathanson (4) légèrement modifiée selon J. B. Brown (5) et W. S. Bauld (6) et qui comprenait les étapes suivantes :

1° *Hydrolyse acide :*

1 à 5 milieux + 90 ml d'eau bidistillée;
6 à 10 » + 85 » » ;
11 à 15 » + 80 » » .

On porte à l'ébullition pour chasser l'air, ajoute 15 ml de ClH fumant par le haut du réfrigérant et laisse bouillir pendant 1 h à reflux : les protéines sont hydrolysées, de même que les œstrogènes conjugués, s'il y en a.

2° *Extraction éthérée :* 4 extractions par 25 ml d'éther éthylique chacune. On jette la phase aqueuse.

3° *Lavages de la phase éthérée :*

a. avec 20 ml de solution concentrée de CO_3Na_2 (pH $\sim$ 10,5) pour éliminer les substances acides;

b. avec 5 ml de solution 2 N NaOH pour éliminer les substances colorées. Les œstrogènes passant en partie dans la phase sodique, on les en réextrait après avoir abaissé le pH à l'aide de 20 ml de solution saturée de CO_3NaH;

c. avec 5 ml de solution saturée de CO_3NaH pour éliminer les derniers restes de soude et pour prévenir des pertes d'œstriol au cours du lavage *d*;

d. avec 2,5 ml d'eau bidistillée pour éliminer les derniers restes de CO_3NaH. On égoutte l'eau très soigneusement, puis évapore l'éther sous azote, au bain-marie à 37°C.

4° *Partage entre la soude normale et le toluène :* L'extrait sec précédent est repris par 1 ml de méthanol (à cause de la faible solubilité de l'œstriol dans le toluène), auquel on ajoute 80 ml de toluène. Le mélange méthanol-toluène est extrait quatre fois par 20 ml de soude normale chaque fois. On jette la phase organique.

5° *Extraction éthérée de la phase sodique :* Celle-ci est acidifiée à pH 9 ± 0,5 à l'aide de SO_4H_2, 6 N. A ce pH, l'œstriol et *a fortiori* l'œstrone et l'œstradiol sont extraits quantitativement par l'éther (4×25 ml).

6° *Lavages de la phase éthérée :*

a. avec 5 ml de solution saturée de CO_3NaH;

b. avec 2,5 ml d'eau bidistillée. On égoutte l'eau très soigneusement, puis évapore l'éther sous azote, au bain-marie à 37°C. L'extrait sec est repris par 0,08 ml d'un mélange à parties égales de glycérol et d'eau.

Pour les conditions d'application du test d'Allen et Doisy et pour les symboles employés dans les tableaux, on voudra bien se reporter à la Note (1).

RÉSULTATS. — Ils sont consignés dans les tableaux ci-dessous.

TABLEAU I.

Extraits de milieux + gonades ♀.

62 paires gonades ♀	10 j./13	milieux incubés pendant	4 j.	.....	—
60 » »	» /11	» » »	3	.....	++—
35 » »	» / 5	» » »	»	.....	++
34 » »	» / 5	» » »	»	.....	++
12 » »	» / 3	» » »	5 j.	.....	++—
11 » »	» / 2	» » »	3	.....	++
30 » »	9 j./ 4	» » »	»	.....	++
23 » »	» / 3	» » »	»	.....	++
18 » »	» / 2	» » »	»	.....	—
37 » »	8 j./ 4	» » »	4 j.	.....	++—
33 » »	» / 4	» » »	6	.....	++—
31 » »	» / 4	» » »	4	.....	—
28 » »	» / 3	» » »	3	.....	—
25 » »	» / 4	» » »	5	.....	—
10 » »	» / 1	milieu incubé pendant	4	.....	++—

15 cas { 5 ++ ; 5 ++— } 10 + ; 5 —

TABLEAU II.

Extraits de milieux témoins.

13 paires testicules	9 j./7	milieux incubés pendant	3 j.	—
17 » »	10 /2	» » »	»	—
24 » »	9 /3	» » »	»	—
29 » »	10 /4	» » »	»	—
36 » »	8 /4	» » »	3-4 j.	—
50 » »	» /5	» » »	4 j.	—

12 milieux témoins nus incubés pendant { 3 j. .... —
5 .... —
7 .... —
8 ($2x$) .... — }

11 cas : 11 —.

TABLEAU III.

Récapitulation des résultats.

	+.	—.	
Extraits de milieux témoins	0	11	11
» de milieux + gonales ♀	10	5	15
Totaux	10	16	26

$$p = \frac{11!\,15!\,10!\,16!}{0!\,11!\,10!\,5!\,26!} = 0,00035$$

$$2p = 0,07\ \%$$

10 Souris sur 15 réagirent aux extraits des milieux ayant porté des gonades femelles, aucune sur 11 aux extraits des milieux ayant porté des testicules (6 cas) ou des milieux témoins nus (5 cas).

DISCUSSION ET CONCLUSION. — Le calcul des probabilités nous indique que le risque d'erreur est minime ($< 1\ ^0/_{00}$) qui nous fait affirmer l'existence d'un lien de cause à effet entre l'incubation des milieux avec des gonades femelles et l'activité œstrogène de leurs extraits. Comme on sait que l'hormone sécrétée par les gonades femelles passe dans les milieux qui les portent ([7]), on peut mettre l'activité œstrogène de leurs extraits sur le compte de cette hormone et comme, d'autre part, les extraits ont été préparés de telle sorte qu'ils sont censés contenir des stéroïdes phénoliques, il est permis de penser que l'hormone appartienne à cette catégorie de substances, connues pour être œstrogènes. Ainsi, l'hypothèse d'Ét. Wolff et A. Ginglinger ([8]), suivant laquelle l'hormone sexuelle de l'embryon de Poulet femelle est un stéroïde œstrogène au même titre que l'hormone de l'adulte, semble confirmée. Dans un travail à venir, on essaiera de séparer les stéroïdes phénoliques en une fraction « œstrone-œstradiol » et une autre « œstriol », dans lesquelles on recherchera l'activité œstrogène.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

([1]) J.-P. WENIGER, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 175.

([2]) J.-P. WENIGER, *C. R. Soc. Biol.*, 159, 1965, p. 464.

([3]) J.-P. WENIGER, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 809.

([4]) L. L. ENGEL, W. R. SLAUNWHITE, P. CARTER et I. T. NATHANSON, *J. biol. Chem.*, 185, 1950, p. 255.

([5]) J. B. BROWN, *Biochem. J.*, 60, 1955, p. 185.

([6]) W. S. BAULD, *Biochem. J.*, 63, 1956, p. 488.

([7]) J.-P. WENIGER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1396; *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 893; *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 51, 1962, p. 325.

([8]) Ét. WOLFF et A. GINGLINGER, *Arch. Anat. Hist. Embr.*, 20, 1935, p. 219.

(*Laboratoire de Zoologie et d'Embryologie expérimentale de la Faculté des Sciences, 12, rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

BIOCHIMIE. — *Études sur les glycoprotéides. Nature du point d'attache glycanne-protéine dans les globulines γG du sérum de Bœuf.* Note (*) de Mlle **Nicole Duquesne**, MM. **Michel Monsigny** et **Jean Montreuil** [1], présentée par M. Jean Roche.

Les auteurs ont isolé des hydrolysats pronasiques des globulines γG du sérum de Bœuf un glycopeptide I dont la dégradation récurrente par la méthode d'Edman conduit à un glyco-aminoacide dans lequel, seul, l'acide aspartique est conjugué au glycanne. En outre, l'hydrolyse acide partielle du glycopeptide I fournit un glycopeptide II non réducteur dont la fraction glucidique contient uniquement de la glucosamine. Les auteurs concluent que la liaison glucide-protéine se fait entre le carboxyle β de l'acide aspartique et la glucosamine. Enfin, la détermination de la composition des différents glycoprotides montre qu'il existe deux unités glycanniques par molécule de globuline γG.

L'étude des modalités de l'attache glycanne-protéine dans les globulines immunes a fait, jusqu'à présent, l'objet d'un nombre limité de travaux. Ceux-ci ont toutefois permis de montrer que l'acide aspartique était impliqué dans la liaison glucide-protéine des globulines immunes du colostrum de la Vache et du sérum de l'Homme et du Lapin [Nolan et Smith (²)] et qu'il était lié, dans les globulines humaines, à la glucosamine [Rothfus (³) et Rothfus et Smith (⁴)].

Nous avons abordé le problème de la liaison glucide-protéine dans les globulines γG du sérum de Bœuf en utilisant un procédé général appliqué au laboratoire pour fractionner les glycoprotides présents dans les hydrolysats pronasiques des glycoprotéides.

Mode opératoire. — Les globulines γG du sérum de Bœuf ont été préparées par un procédé original adapté de la méthode au rivanol de Horejsi et Smetana (⁵). Leur composition centésimale en glucides est la suivante : 1,9 % d'oses « neutres »; 1,15 % d'osamines et 0,47 % d'acides sialiques. La fraction glycannique est constituée de galactose, de mannose, de fucose, de N-acétylglucosamine et d'acides neuraminiques (N-glycolyl et N-acétyl), dans les rapports molaires suivants : 5 : 7 : 3 : 9 : 2 par mole de globuline γG.

L'hydrolyse pronasique, la défécation trichloracétique et la purification des hydrolysats sur échangeurs d'ions ont été réalisées dans les conditions qui ont été décrites dans une Note antérieure concernant la transferrine humaine (⁶). On obtient de cette manière un glycopeptide I qui est homogène en chromatographie et en électrophorèse sur papier et dont la composition molaire est précisée dans le tableau ci-dessous :

Galactose	5	Acide aspartique	2
Mannose	7	Sérine	2
Fucose	3	Thréonine	2
Acides sialiques	1	Glycocolle	0,18
Glucosamine	9	Acide glutamique	0,09

Structure du glycopeptide I. — La structure du glycopeptide I a été déterminée de la manière suivante :

1° L'application de la méthode de dinitrophénylation de Biserte et Osteux [7] démontre que les deux résidus d'acide aspartique se trouvent en position N-terminale. Il existe donc deux unités glycanniques par molécule de globuline γG.

2° La méthode de dégradation récurrente d'Edman modifiée par Konigsberg et Hill [8] et par Light et Greenberg [9] scinde le glycopeptide en deux composés que nous avons isolés par chromatographie préparative sur papier dans le système-solvant *n*-butanol/acide formique/eau (75 : 15 : 10). L'un est le peptide *séryl-thréonine* puisqu'il est constitué de sérine et de thréonine dans les proportions 1 : 1 et que, par dégradation récurrente d'Edman, on en libère la thréonine. L'autre composé, qui reste au trait de départ des chromatogrammes, est le dérivé phényl-thiohydantoïnique (dérivé PTH) d'un glyco-amino-acide, *non réducteur*, dont l'hydrolyse par l'acide chlorhydrique 5,6 N fournit le dérivé PTH de l'acide aspartique.

3° La leucine-aminopeptidase est sans action. Au contraire, la carboxy-peptidase libère — mais difficilement — la majeure partie de la thréonine (1,55 résidu sur les deux résidus).

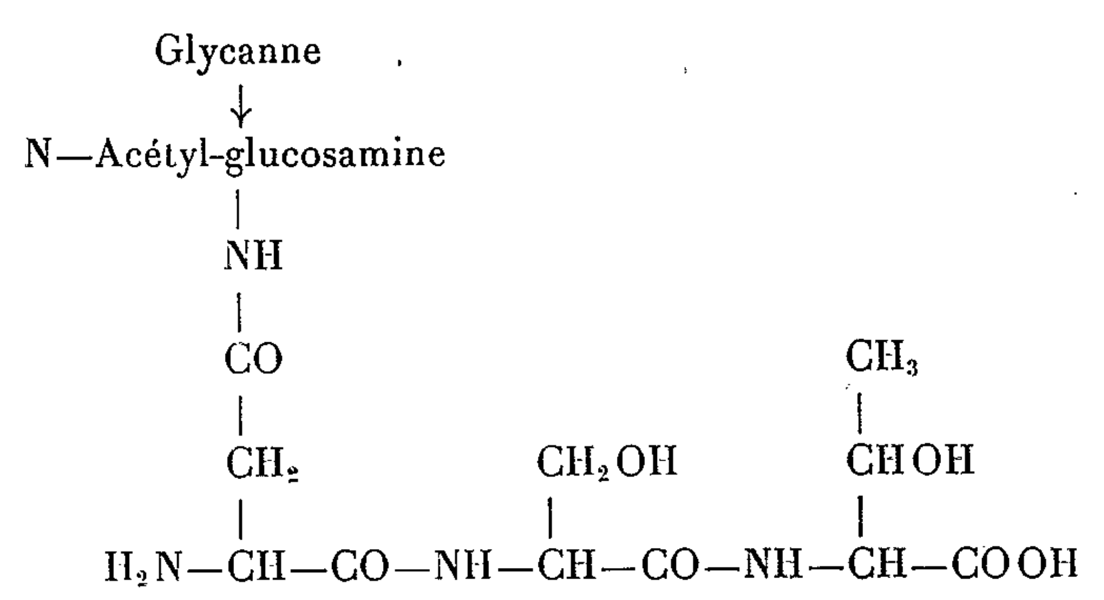
4° Le glycopeptide résiste à l'action de la soude 0,5 N pendant 24 h à 20°C : il ne possède donc ni liaison ester, ni liaison *o*-séryl ou *o*-thréonyl-glycosidique [Anderson et coll. [10]].

Mise en évidence d'une liaison acide aspartique-N-acétylglucosamine. — Nous avons, en outre, précisé la nature de l'ose engagé dans la liaison glycanne-protéine en appliquant au glycopeptide I le procédé d'hydrolyse ménagée décrit par Adam-Chosson [11] : hydrolyse à 100°C pendant 1,5 h par l'acide chlorhydrique 1,5 N (qu'on élimine par lyophilisation). L'électrophorèse à pH 3,9 montre la présence d'un glycoprotide (glycopeptide II) qui possède une vitesse de migration cathodique un peu plus faible que celle de la glucosamine. Nous l'avons isolé par électrophorèse préparative sur papier à pH 3,9 et purifié par chromatographie sur papier dans le système-solvant *n*-butanol/acide acétique/eau (4 : 1 : 5). Sa composition est la suivante : glucosamine, acide aspartique, sérine, thréonine, dans les rapports molaires : 1,4 : 1 : 1 : 0,3. Il n'est pas réducteur.

L'expérimentation précédente ayant démontré que l'acide aspartique était lié au glycanne dans le glycopeptide I, d'une part, la glucosamine étant le seul ose présent dans le glycopeptide II, d'autre part, nous pouvons conclure que l'acide aspartique et la glucosamine sont impliqués dans la liaison glycanne-protéine dans les globulines γG. En outre, la formation du dérivé PTH de l'acide aspartique et la libération du peptide séryl-thréonine par action du phényl-isothiocyanate sur le glycopeptide I prouve que le carboxyle α de l'acide aspartique est engagé dans une liaison peptidique avec la sérine et que l'acide aspartique est attaché par son carboxyle β.

L'attache se fait sur le carbone 1 de la glucosamine puisque les glycopeptides ne sont pas réducteurs. La stabilité de ces derniers vis-à-vis de la soude montre que la liaison n'est pas de type ester. Elle est, vraisemblablement, comme dans le cas de l'ovalbumine, de type 1-(β-aspartyl-) 2-acétamido-1.2-didéoxy-glucosylaminique.

Conclusions. — Les résultats que nous avons obtenus démontrent qu'il existe, dans les globulines γG du sérum de Bœuf, deux unités glycanniques unies à la fraction protéique par la glucosamine et par l'acide aspartique et que le glycopeptide I possède la structure suivante :



Il est intéressant de rapprocher nos résultats de ceux que Clamp et Putnam [12] ont obtenus avec les globulines γG sériques humaines dans lesquelles, selon ces auteurs, il existe probablement deux unités glycanniques et à partir desquelles l'hydrolyse pronasique libère un glycopeptide dont la composition est voisine de celle de notre glycopeptide I : hexoses, 8; fucose, 2; osamines, 8; acide aspartique, 2; sérine, 1,5; thréonine, 1,4; glycocolle, 0,2; acide glutamique, 0,2; proline, 0,4; alanine, 0,2.

Ce travail a bénéficié d'une subvention de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique (Contrats 61-FR-170 et 61-FR-219).

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) Avec la collaboration technique de M. Francis Décamps.

(2) C. Nolan et E. L. Smith, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 446 et 453.
(3) J. A. Rothfus, *Feder. Proc.*, 20, 1961, p. 383.
(4) J. A. Rothfus et E. L. Smith, *J. Biol. Chem.*, 238, 1963, p. 1402.
(5) J. Horejsi et R. Smetana, *Acta Med. Scand.*, 155, 1956, p. 65.
(6) G. Spik, M. Monsigny et J. Montreuil, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4282.
(7) G. Biserte et R. Osteux, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1951, p. 50.
(8) W. Konigsberg et R. J. Hill, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 2547.
(9) A. Light et J. Greenberg, *J. Biol. Chem.*, 240, 1965, p. 258.
(10) B. Anderson, N. Seno, P. Sampson, J. G. Riley, P. Hoffman et K. Meyer, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 2716.
(11) A. Adam-Chosson, *Thèse Doct. Sc.*, Lille, 1964.
(12) J. R. Clamp et F. W. Putnam, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 3233.

(*Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences,*
23, *rue Gosselet, Lille*
et *Institut de Recherches sur le Cancer de Lille, Nord.*)

BIOCHIMIE. — *Influence de l'âge sur les protéines, glyco et lipoprotéines sériques du Chat normal.* Note (*) de MM. **Paul Groulade**, **Joseph Groulade** et Mme **Paule Groslambert**, présentée par M. Clément Bressou.

Jusqu'à 9 mois la protéinémie du Chat croît. Cette augmentation porte surtout sur les globulines α_2 (fraction lente et glycoprotéines), sur les globulines et glycoprotéines γ qui passent d'abord par un minimum, et sur les lipoprotéines A + α_1. Les lipoprotéines III décroissent. Au-delà de 1 an l'albumine diminue les globulines et les glycoprotéines γ augmentent. Les autres valeurs sont stables.

L'*échantillonnage* comporte 86 chats normaux, vivant en liberté, répartis en huit groupes de 10 sujets environ : 1 jour, 15 jours à 1,5 mois, 3 à 5 mois, 6 à 9 mois, 1 an, 2 à 3 ans, 4 à 11 ans, 12 à 18 ans. Les prélèvements sont effectués après une diète de 8 à 12 h, sauf pour les sujets d'un jour.

L'*électrophorèse* est réalisée dans un appareil à évaporation limitée original sur papier Schleicher et Schüll 2043 *a* Mgl, en tampon véronal de Durrum, sous 8 V/cm et 0,3 mA/cm, pendant 5 h 30 mn. Les protéines sont révélées par le noir d'amide 10 B, les glycoprotéines par oxydation periodique et réaction de Schiff (PAS-positif), les lipoprotéines par le noir Cerol B. L'évaluation des fractions est faite par densitométrie des bandes rendues transparentes.

Les *protéines* sériques peuvent se scinder en albumine, globulines α_1, α_2, β et γ. Le déplacement de l'albumine du Chat, rapporté à l'albumine humaine, est de 1,17. Les globulines α_2 pourraient souvent être dédoublées en un constituant rapide et un constituant lent qui forme un accident net de la courbe.

Les *glycoprotéines* sont scindées en quatre zones : albumine + α_1, α_2 plus riche en substance PAS-positive, β et γ.

Les *lipoprotéines* forment trois zones : une zone rapide (lipoalbumine et lipoprotéine α_1), une zone moyenne avec quelquefois un accident net en face des globulines β, une zone immobile ou peu mobile (fraction III).

Influence de l'age. — Les *protéines totales*, dont la valeur est de $34,8 \pm 8,8$ g/l le premier jour croissent régulièrement jusqu'à l'intervalle 6-9 mois ($66,5 \pm 5,7$ g/l) elles se maintiennent ensuite. Les valeurs relatives de *l'albumine*, assez stables jusqu'à 1 an, oscillent entre 41 et 46 %. Ensuite elles diminuent et, entre 12-18 ans, représentent $30,8 \pm 6,5$ %. Les valeurs absolues présentent un maximum entre 6 et 9 mois ($27,2 \pm 3,4$ g/l). Les *globulines* α_1 basses le premier jour ($1,7 \pm 0,7$) se stabilisent ensuite à une valeur deux fois plus grande. Les *globulines* α_2 sont assez proches de 20 %. Le premier jour la moitié des sujets présente une fraction rapide prépondérante. Avec l'âge la fraction lente prédomine. Les *globulines* β oscillent entre 11 et 14 %. Les *globulines* γ ($21,3 \pm 6,9$ % le premier jour) passent par un minimum (11 ± 3 %)

entre 15 jours et 1 mois et demi. Elles s'élèvent ensuite régulièrement jusqu'à l'intervalle 12-18 ans ($30,5 \pm 8,8$).

Le *coefficient glycoprotéique* passe avec l'âge de $0,77 \pm 0,23$ à $1,20 \pm 0,20$. La variation est plus rapide dans les quatre premiers groupes, un peu comme la protéinémie. Les *glycoprotéines* $A + \alpha_1$ *et* β sont assez stables. Les *glycoprotéines* α_2 passent par un maximum à l'intervalle 6-9 mois ($55 \pm 6,1$ %). Les *glycoprotéines* γ passent par un minimum ($13,9 \pm 5,1$ %) entre 15 jours et 1 mois et demi, puis elles croissent régulièrement jusqu'à $26,3 \pm 8,8$ %. Cette variation rappelle celle des globulines γ.

Les *lipoprotéines* $A + \alpha_1$ représentent $41,7 \pm 9,9$ % le premier jour, elles atteignent $64,3 \pm 7,7$ % entre 3 et 5 mois, puis restent stables. Les *lipoprotéines* β représentent $19,5 \pm 6,3$ % le premier jour, elles ont tendance à décroître ensuite. Les *lipoprotéines III* représentent $38,9 \pm 11,5$ % le premier jour. Cette fraction est particulièrement élevée chez trois sujets : elle s'accompagne d'un accroissement de mobilité des fractions les plus rapides. Ce phénomène peut être en rapport avec la proximité des tétées. Il s'atténue dans le groupe suivant et il disparaît entre 3 et 5 mois ($19,2 \pm 7,4$). Les variations ultérieures sont faibles.

Les sujets de 1 à 11 ans ne présentent aucune différence en rapport avec le *sexe*.

En *conclusion*, dans la vie du Chat, la période de croissance (jusqu'à 9 mois) correspond aux variations protéiques les plus importantes. L'âge adulte est remarquable par sa stabilité.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(*Laboratoires de Biochimie médicale,*
C. H. R. de Grenoble, La Tronche, Isère.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le rôle biologique de l'haptoglobine.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Moretti** et **Max-Fernand Jayle**, présentée par M. Jean Roche.

On compare l'utilisation de l'haptoglobine et de l'albumine par le tissu conjonctif dans trois types d'expériences. Ces deux protéines et surtout l'haptoglobine sont fixées par le tissu conjonctif du granulome expérimental. Elles fourniraient les éléments nécessaires à sa biosynthèse.

La synthèse de l'haptoglobine Hp par le foie a été prouvée par nos expériences antérieures [(1), (2)] et par celles d'autres auteurs [(3), (4)]. Nous avons également montré (5) que des extraits solubles, obtenus à partir du tissu conjonctif T. C., contenaient une substance qui a la propriété de stimuler la biogenèse de Hp par le foie. On peut donc assurer que Hp, et probablement le séromucoïde, sont sécrétés par le foie en quantité plus grande lorsqu'il existe une agression du tissu conjonctif. La vitesse de formation de Hp est fortement augmentée dans tous les états inflammatoires, comme cela est établi par l'incorporation d'acides aminés radioactifs dans Hp d'animaux qui reçoivent une injection sous-cutanée d'essence de térébenthine (6). Il n'est pas exagéré de dire que, dans ces conditions expérimentales et dans de nombreuses circonstances pathologiques, le tissu hépatique déverse dans la circulation des quantités importantes de glycoprotéines. Quel est leur rôle biologique? Nous cherchons à répondre cette question.

Comme hypothèse de travail, nous avons supposé que ces glycoprotéines serviraient à la réparation du tissu conjonctif et, éventuellement, des tissus détruits par une agression traumatique ou inflammatoire. L'administration à l'animal de Hp radioactive est le seul moyen de résoudre ce problème. Sans doute serait-il préférable d'utiliser de l'haptoglobine marquée par ^{3}H ou par ^{14}C, que nous préparons actuellement. Toutefois la fixation de ^{131}I sur Hp est beaucoup plus aisée; c'est la raison pour laquelle nous avons comparé dans les expériences suivantes le comportement de l'haptoglobine-^{131}I avec celui de l'albumine-^{131}I.

Nous avons réalisé trois types d'expériences chez des lapines auxquelles nous avons administré Hp ou de l'albumine marquées.

1. Nous avons placé sous la peau du dos des lapines des morceaux d'éponge de polyvinyle de $8 \times 20 \times 40$ mm, deux éponges au niveau des pattes arrière, deux autres à l'avant. Pendant les deux ou trois premiers jours, ces éponges se gorgent d'un exsudat contenant la plupart des protéines sériques, mais en concentration plus faible : 40 g/l au lieu de 65 à 70 g/l. Puis l'animal produit une capsule de T. C. qui enrobe progressivement l'éponge et, au bout de 10 à 12 jours, l'isole complètement. De ce fait, il est assez facile de l'extraire de l'animal sans provoquer

d'hémorragie. Avec les éponges que nous utilisons, la capsule pèse entre 4 et 5 g. Ce granulome expérimental résulte d'une prolifération du T. C. qui n'entraîne pas de réaction générale appréciable.

2. La réaction inflammatoire locale et générale est beaucoup plus importante lorsqu'on administre par voie sous-cutanée 1 à 2 ml d'essence de térébenthine. Pendant les deux premiers jours, le taux de Hp s'élève considérablement et un exsudat riche en Hp et en fibrinogène se forme localement. Dans un deuxième stade, une nouvelle trame conjonctive se substitue au tissu lésé.

3. Enfin, par administration quotidienne de 5 mg de progestérone pendant une semaine à des lapines, nous avons fait augmenter le poids des cornes utérines, qui passent ainsi de 2 à 8 ou 9 g.

Dans ces trois catégories d'expériences, nous avons étudié la répartition de la radioactivité dans le T. C. et dans les exsudats, selon que la protéine injectée par voie intraveineuse était Hp ou l'albumine.

Dans la première expérience, le liquide contenu dans les éponges présentait une radioactivité inférieure à celle du sérum pendant les trois premiers jours. La situation s'inversait à partir du 5e ou du 6e jour, la radioactivité du transudat devenait deux fois plus forte avec l'albumine et trois fois avec Hp. Si l'on tient compte de la concentration des protéines, plus faible dans le transudat que dans le sérum, la différence devient encore plus importante. Peut-être ce fait peut-il s'expliquer par une fixation plus importante de l'albumine et de Hp au moment où se produit le processus de néoformation du T. C. En outre, le transudat contient deux fois plus de radioactivité non précipitable par l'acide trichloracétique que le sérum. Cela laisse supposer que l'hydrolyse de ces deux protéines plasmatiques est plus intense dans le tissu conjonctif néoformé que dans le sérum.

La capsule conjonctive qui entoure les éponges est fortement radioactive. Après broyage avec un appareil Ultra-Turrax, la moitié de la radioactivité est extraite par le sérum physiologique. Si l'on compare l'activité de 1 g de capsule (tissu frais) à celle de 1 ml de sérum du même jour, on trouve un rapport égal à 1/2 dans le cas de l'albumine et à 2/3 dans le cas de Hp. Ces deux protéines sont présentes dans l'extrait aqueux, mais une partie a déjà subi une transformation. Par électrophorèse sur papier ou en gel d'amidon, on retrouve chaque fois deux zones radioactives : dans le cas de l'albumine, une partie migre au niveau des γ-globulines; dans le cas de Hp, une partie migre sur papier avec les α_1-globulines, mais en gel d'amidon cette fraction a une migration identique à celle de l'albumine. Dans les pores des éponges se trouve également un tissu néoformé très radioactif, qui se comporte comme celui de la capsule. Une partie de la radioactivité extraite par le sérum physiologique après broyage n'est pas précipitable par l'acide trichloracétique : 8 à 10 % dans le cas de l'albumine, 10 à 15 % dans le cas de Hp.

De l'ensemble de ces données, on peut conclure que l'albumine et Hp subissent des modifications et une hydrolyse qui permet peut-être l'incorporation des aminoacides et des glucides dans le tissu néoformé.

Dans la deuxième catégorie d'expériences, le granulome provoqué par la térébenthine contient 4 à 5 ml d'un exsudat contenant 40 g de protéines par litre. L'électrophorèse en gel d'amidon donne le même diagramme que le sérum. On y relève toutefois la présence de deux ou trois bandes dans les γ-globulines et deux préalbumines nettes, dont l'une est l'orosomucoïde. Cet exsudat est très riche en fibrinogène.

Après injection d'albumine marquée, la radioactivité de l'exsudat est toujours inférieure à celle du sérum. Au contraire, avec Hp marquée, dès les six premières heures qui suivent l'administration de térébenthine, la radioactivité de l'exsudat est supérieure à celle du sérum, et elle s'accroît par la suite. Le T. C. et même le tissu musculaire au voisinage du granulome est trois fois plus radioactif que le tissu normal prélevé sur la patte saine symétrique. On peut en conclure que la lésion du T. C. déclenche un appel puis une fixation rapide de Hp nettement plus importante que celle de l'albumine.

Aux lapines castrées auxquelles on administre des œstrogènes pour provoquer la croissance des organes génitaux, nous avons injecté uniquement de l'haptoglobine marquée. Nous avons constaté que la radioactivité de l'utérus, supérieure à celle des trompes par gramme d'organe frais et lavé, est six fois supérieure à celle du muscle et trois fois plus faible que celle de 1 ml de sérum le jour du sacrifice. La fixation de la radioactivité par le tissu utérin en croissance est donc nettement plus faible que celle qu'on constate au niveau du granulome expérimental provoqué par l'inclusion d'éponges et, surtout, par l'essence de térébenthine.

Conclusion. — Les protéines iodées ne peuvent être considérées comme des protéines naturelles et, par surcroît, les aminoacides qui résultent de leur hydrolyse sont désiodés par des enzymes spécifiques. C'est pourquoi les conclusions qu'on peut tirer de ce travail n'apportent qu'une réponse très partielle aux questions que nous nous sommes posées. Cependant les résultats obtenus sont loin d'être négatifs; ils démontrent en particulier que des protéines plasmatiques, comme l'albumine et l'haptoglobine, sont probablement hydrolysées au niveau des tissus lésés et, par cette voie, utilisées comme des matériaux de construction du T. C. et, peut-être aussi, des tissus avoisinants. Les résultats les plus nets sont obtenus avec l'essence de térébenthine qui provoque la formation d'un granulome inflammatoire; dans ce cas particulier, la fixation de Hp semble être beaucoup plus importante que celle de l'albumine. Lorsqu'on utilise des éponges pour former un granulome expérimental, la fixation de ces protéines est encore très nette et leur utilisation paraît certaine, mais la différence de leur comportement est plus marquée dans la deuxième série d'expériences. Il est à noter toutefois que la fixation de la radio-

activité se produit au stade de la néoformation du T. C. Dans le cas du tissu utérin en croissance, on constate encore une augmentation de la radioactivité, mais il serait hasardeux d'en tirer des déductions.

Les expériences réalisées dans ce travail ont permis de faire un pas dans l'étude du métabolisme de l'haptoglobine. Pour aller plus loin, nous comptons les reprendre avec Hp tritiée dont nous avons mis au point la préparation.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) H. Mouray, J. Moretti et M. F. Jayle, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5095.
(2) H. Mouray, J. Moretti et M. F. Jayle, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2721.
(3) S. Krauss et E. J. Sarcione, *Biochim. Biophys. Acta*, 90, 1964, p. 301.
(4) C. A. Alper, J. H. Peters, A. G. Birtch et F. H. Gardner, *J. Clin. Invest.*, 44, 1965, p. 574.
(5) J. P. Borel, H. Mouray, J. Moretti et M. F. Jayle, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3875.
(6) H. Mouray, J. Moretti et M. F. Jayle, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4871.

(*Laboratoire de Biochimie, Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.*)

PHARMACOLOGIE. — *Libération, par la sérotonine, de noradrénaline dans le sang veineux coronarien chez le Chien.* Note (*) de MM. **Joseph Jacob** et **Gilles Fillion**, transmise par M. Charles Gernez-Rieux.

L'administration de sérotonine par voie intraveineuse chez le Chien provoque un accroissement de la teneur en amines catéchiques du sang veineux prélevé dans la veine cave et dans le sinus coronarien.

Après traitement de l'animal par la chlorisondamine, le phénomène s'estompe pour le sang veineux cave mais persiste pour le sang veineux coronarien. Les effets cardiaques périphériques de la 5 HT chez le Chien seraient donc de nature catécholergique.

Plusieurs arguments pharmacologiques plaident en faveur d'une médiation catécholergique des effets inotropes et chronotropes positifs qu'exerce la sérotonine sur le cœur isolé de Lapin; ils ont été présentés tout d'abord par Lévy et Michel-Ber (1), confirmés et étendus par Jacob et Poite-Bevierre (2) et par Trendelenburg (3). Cette hypothèse apparaît d'autant plus plausible qu'une libération de noradrénaline dans le liquide de perfusion aurait été observée après administration de sérotonine (Spector, Communication personnelle). Elle ne s'applique cependant pas aux effets que la sérotonine exerce sur les cœurs isolés de Chat ou de Cobaye [Trendelenburg (3)]. Dans ce travail, il est montré que la sérotonine libère une amine catéchique pressive au niveau du cœur du Chien *in situ*.

Les essais ont été réalisés sur 11 chiens bâtards, pesant de 8 à 20 kg, mis à jeun la veille de l'expérience et anesthésiés au chloralose. Un cathéter en polyéthylène (diamètre intérieur, 1,7 mm; diamètre extérieur, 2,5 mm) était introduit par la veine jugulaire jusqu'au confluent cave ou bien dans le sinus coronaire. On s'assurait de sa position par contrôle manuel au travers d'une ouverture intercostale. La pression artérielle carotidienne était enregistrée avec un manomètre à mercure. Des échantillons de sang étaient prélevés avant et (ou) entre les administrations de sérotonine (contrôles) et pendant la phase ascensionnelle de l'hypertension provoquée par cette dernière substance (75 μg/kg I. V.). Ils étaient recueillis par fractions de 10 ml dans des tubes contenant 3,30 mg d'héparine sèche à 148 U. I./mg, 20 mg d'EDTA et 2 mg d'acide ascorbique. Les plasmas en étaient séparés par centrifugation et leur activité hypertensive déterminée selon la méthode de Crawford et Outschoorn chez le Rat décérébré, démédullé et atropinisé (1 à 2 mg/100 g s. c.).

Résultats. — Dans tous les essais, les plasmas contrôles ont provoqué des hypertensions modérées chez le Rat réactif. Leur activité tensonnielle correspondait en moyenne à celle de 2,5 ng de noradrénaline par millilitre pour le sang coronarien et pour le sang de la veine cave. Les effets des plasmas prélevés pendant la phase ascensionnelle de l'hypertension par la sérotonine ont été nettement plus élevés que ceux des contrôles (*fig.* 1 et 2). Cette différence s'observait pour les sangs prélevés au niveau de la veine cave (2 animaux) et au niveau du sinus coronaire (2 animaux).

Elle correspondait à des équivalents de 2 à 5 ng de noradrénaline par millilitre de sang.

Après traitement du Chien par la chlorisondamine (1 mg/kg I. V.) qui élimine les composantes réflexes et centrales des effets cardiovasculaires de la sérotonine, la différence entre contrôles et traités s'est estompée pour les sangs prélevés au niveau de la veine cave (5 animaux); par contre, elle s'est maintenue pour les sangs coronariens de façon très nette chez 7 animaux sur 8, moins manifeste chez le 8e. Elle correspondait à des équivalents de 1 à 5 ng de noradrénaline par millilitre. Elle représentait bien une évacuation accrue d'un facteur presseur car le débit du cathéter était nettement plus important (en moyenne deux fois) pendant la phase hypertensive de l'action de la sérotonine que pendant la période contrôle.

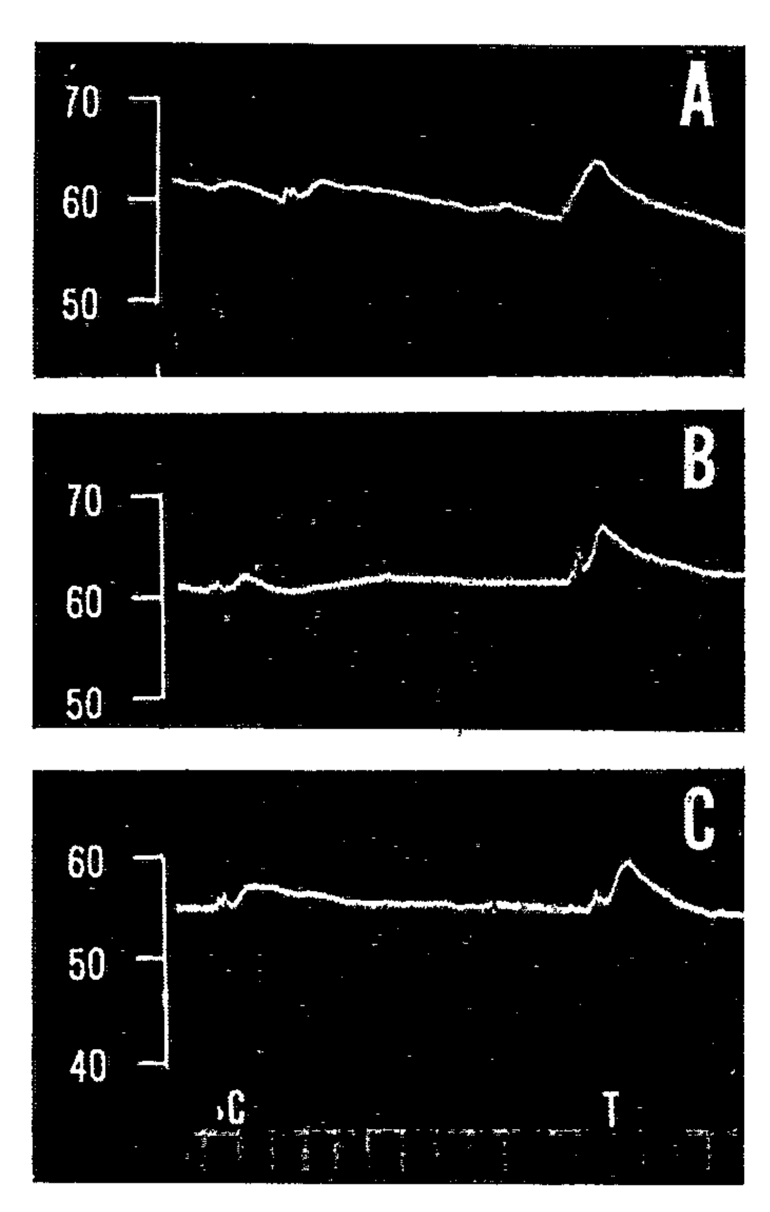


Fig. 1. — Effets tensionnels chez le Rat de plasma veineux coronariens de Chien.
C, plasma contrôle (0,2 ml); T, plasma prélevé pendant la phase ascensionnelle de l'hypertension par la sérotonine (0,2 ml). Le temps en 30 s.
A. Expérience du 28 janvier 1965. Plasmas prélevés chez le Chien non traité par la chlorisondamine.
B et C. Expérience du 9 avril 1965. Plasmas prélevés chez le Chien traité par la chlorisondamine (1 mg/kg I. V.). Entre B et C, traitement du Rat par la cyproheptadine (200 μg/100 g I. V.).

Les débits coronariens vrais n'ont pas été mesurés, mais si l'on adopte les valeurs fournies par la littérature pour les pressions sanguines moyennes observées pendant les prélèvements, l'évacuation supplémentaire correspondrait à des équivalents de l'ordre de 1 μg de noradrénaline par minute et par animal. Il s'agit vraisemblablement d'amine(s) catéchique(s), car les diverses hypertensions observées chez le Rat sont inhibées par la phentolamine (200 μg/100 g) (*fig.* 2) mais non par la cyproheptadine (200 μg/100 g)

qui ne modifiait pas les différences décrites entre les sangs prélevés avant et pendant l'action de la sérotonine (*fig.* 1). Dans le cas du cœur du Chien, il semble bien qu'on puisse identifier ce facteur presseur à la noradrénaline, amine catéchique largement dominante à ce niveau.

L'administration de sérotonine par voie intraveineuse chez le Chien provoque donc l'enrichissement du sang veineux en amine(s) catéchique(s). Au niveau du sang veineux cave, ce phénomène procède vraisemblablement pour l'essentiel, des stimulations réflexes [McCubbin et coll. (4), Jacob et Cugurra (5)] et centrales [A. Heymans et coll. (6), Malmejac et coll. (7)] de voies sympathiques classiques; en effet, il rétrocède après traitement par la chlorisondamine. Par contre, au niveau du sang veineux coronarien, on doit invoquer surtout une mobilisation de voies catécholergiques insensibles aux agents ganglioplégiques. Le cœur du Chien *in situ* semble donc bien se comporter comme le cœur isolé de Lapin pour lequel on pense

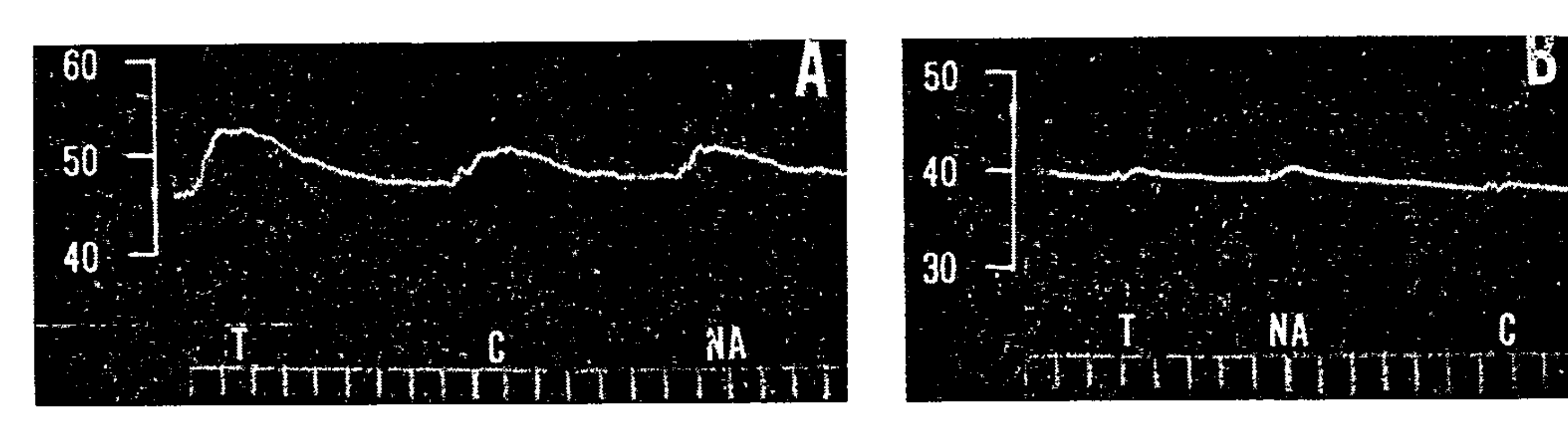


Fig. 2. — Action de la phentolamine sur les effets tensionnels de plasmas veineux coronariens de Chien.
C, plasma contrôle (0,2 ml); T, plasma prélevé pendant la phase ascensionnelle de l'hypertension par la sérotonine (0,2 ml).
NA, noradrénaline (en A, 2 ng; en B, 5 ng).
En A et B, traitement du Rat par la phentolamine (200 µg/100 g I. V.).

que la sérotonine agit sur le sympathique, soit en un site ganglionnaire particulier, soit à un niveau post-ganglionnaire. De nouvelles recherches sont nécessaires pour savoir si cette action de la sérotonine pourrait correspondre à un rôle physiologique. On rappellera seulement ici que cette hypothèse avait été suggérée par l'étude des propriétés cardiaques de divers antisérotonines [Jacob et Cugurra (5)].

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) J. Lévy et E. Michel-Ber, *J. Physiol.*, 48, 1956, p. 1051-1084.
(2) J. Jacob et M. Poite-Bevierre, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, 127, 1960, p. 11.
(3) V. Trendelenburg et D. Hobbs, *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, 130, 1960, p. 450-460.
(4) J. M. McCubbin, J. H. Green, G. L. Salmoiraghi et I. H. Page, *J. Pharmacol.*, 116, 1956, p. 191.
(5) J. Jacob et F. Cugurra, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, 123, 1960, p. 362-376.
(6) C. Heymans et G. Van Den Heuvel Heymans, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, 93, n° 1, 1953, p. 95-104.
(7) J. Malmejac, R. Boulu et M. Bianchi, *Pathobiologie*, 12, nos 21-22, 1964, p. 1122-1136.

(*Institut Pasteur, Service de Pharmacologie et de Toxicologie, 28, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.*)

MICROBIOLOGIE. — *L'induction de la propriété lysogène et colicinogène. Rôle des radicaux* HO˙. Note (*) de M. **Yves Hamon** et Mme **Yvonne Péron**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Divers agents physiques [rayons ultraviolet (*en abrégé U.V.*), X et γ, etc.] et chimiques [eau oxygénée (H_2O_2), acide $l(+)$-ascorbique (*en abrégé* ASC), etc.] sont capables d'induire la synthèse des phages de lysogénie et des bactériocines dans l'ensemble de la population d'une culture microbienne [(1), (2)]. L'action inductrice des U.V. et de ASC a été attribuée à H_2O_2 qui prend naissance dans le milieu de culture sous l'action de ces agents inducteurs (1); en effet : 1° H_2O_2 est une substance inductrice ainsi que ASC qui forme en présence d'ions Cu^{++} une certaine quantité de H_2O_2; 2° la catalase empêche l'induction par les U.V. d'une culture lysogène (*B. megaterium* 899) (1) et d'une culture mégacinogène (*B. megaterium* 216) (3). Toutefois, des travaux récents [(4), (5)], rapportent l'action virulicide et bactéricide de ASC non pas à la formation dans le milieu de H_2O_2 par cette vitamine mais à la libération de radicaux hydroxyle HO˙ par H_2O_2. Comme on sait que ASC possède des propriétés inductrices et que d'autres substances inductrices telles que les U.V., les rayons X, H_2O_2 sont capables d'engendrer les radicaux HO˙, nous nous sommes proposé de vérifier si le pouvoir inducteur des U.V. et de ASC ne serait pas dû à la formation de ces radicaux dans le milieu de culture.

Principe de cette étude. — La formation de radicaux HO˙ (radicaux électriquement neutres comportant un électron non apparié) par les U.V. (à partir de H_2O_2) et par ASC, exige la présence d'oxygène libre et de cations divalents de la série de transition (Cu^{++}, Fe^{++}, etc.) dans le milieu. Pour démontrer l'intervention de radicaux HO˙ dans l'induction, il suffit par conséquent de rechercher l'influence des *substances antioxygènes* et des *substances chélatrices* sur ce phénomène. L'étude de l'induction par les rayons U.V. a porté sur deux souches lysogènes [*E. coli* K 12 (λ)], *E. coli* K 12 Hfr H [♀ 153)] et sur trois souches colicinogènes (*E. coli* 153, TR 21 et CL 139). Pour l'étude de l'induction par ASC nous nous sommes adressés à *B. megaterium* 899 (1).

Effet des substances antioxygène. — A. *Induction par les U.V.* — Les cultures parvenues au début de la phase exponentielle de croissance ont été irradiées par une dose convenable d'U.V. après addition de diverses concentrations des substances antioxygène suivantes : chlorhydrate de 2-mercaptoéthylamine (*en abrégé M.E.A.*), chlorhydrate de $l(-)$-cystéine (cyst.) et hydrosulfite de sodium ($Na_2S_2O_4$) (une des cultures irradiées en l'absence de toute substance antioxygène constituait le témoin d'une induction normale). L'irradiation terminée, les cultures ont été diluées au 1/10 dans l'eau peptonée afin d'empêcher toute inhibition de la crois-

sance bactérienne par les substances précitées. Après 150 mn d'agitation à 37°C, la concentration en bactériophages ou en colicines a été déterminée par les méthodes habituelles. L'induction par les U.V. de la propriété lysogène ou colicinogène des diverses souches d'*E. coli* à l'étude ne se produit plus lorsque le milieu contient au moment de l'irradiation de 2 à 10 mg/ml de M.E.A., 5 à 10 mg/ml de cyst., 2 à 10 mg/ml de $Na_2S_2O_4$; la lyse des cultures lysogènes ou le blocage de la croissance des cultures colicinogènes qui sont caractéristiques de l'induction, ne sont plus observés; le titre des phages et des colicines est voisin de la culture témoin d'*E. coli* lysogène ou colicinogène non irradiée; les cultures irradiées en présence de substances antioxygène contiennent de 200 à 1000 fois moins de phage et de 10 à 20 fois moins de colicine que les cultures témoins irradiées en eau peptonée.

B. *Induction par ASC.* — Des résultats analogues ont été obtenus pour l'induction de la propriété lysogène de *B. megaterium* 899 ([1]) par ASC : l'addition au milieu de culture de M.E.A. et de $Na_2S_2O_4$ à des concentrations finales de 2 à 5 mg/ml qui permettent la croissance normale des bactéries empêche le déclenchement de l'induction par ASC. Cette étude a présenté quelques difficultés expérimentales, les bactéries se lysant rapidement en présence des substances antioxygène. Pour réaliser nos expériences, nous avons été contraints d'« adapter » progressivement *B. megaterium* 899 ([1]) aux concentrations utiles de M.E.A. et de $Na_2S_2O_4$ (l'effet des substances antioxygène sur l'induction de la propriété colicinogène par ASC n'a pas été recherché).

Effet des substances chélatrices sur l'induction par les U.V. — 100 ml des cultures en eau peptonée d'*E. coli* lysogène ou colicinogène parvenues au début de leur phase exponentielle de croissance ont été centrifugées; les bactéries ont été remises en suspension dans 20 ml d'eau bidistillée puis diluées à 1/100 dans l'eau bidistillée; cette préparation de *bactéries lavées et diluées dans l'eau bidistillée* a été répartie sous un volume de 10 ml en boîtes de Petri et chaque boîte a reçu une quantité différente des substances chélatrices à l'étude (E.D.T.A., cyst., citrate trisodique); 5 mn plus tard, les suspensions de bactéries ainsi traitées ont été irradiées par une dose adéquate d'U.V. L'irradiation terminée, ces suspensions ont été rapidement diluées au 1/10 dans l'eau peptonée, ce qui a permis aux bactéries de reprendre leur croissance. Après 150 mn d'agitation à 37°C, on a effectué le titrage des phages et des colicines dans les cultures; alors que la culture témoin contenait habituellement 8.10^5 à 2.10^6 phages/ml, les cultures irradiées en présence d'E.D.T.A. (concentrations finales après dilution : 0,1 à 0,3 mg/ml), de cyst. (0,5 à 1 mg/ml) ou de citrate (0,1 à 0,5 mg/ml) ne contenaient aucun phage; les concentrations de substances chélatrices précitées permettaient une croissance normale ou quasi normale des bactéries. [Nous n'avons pas recherché le rôle des cations bivalents dans l'induction par ASC de *B. megaterium* 899 ([1]);

toutefois, d'après les données de Lwoff ([1]) il semble que les ions Cu^{++} et Fe^{++} sont aussi indispensables au déclenchement de l'induction du pouvoir lysogène de cette souche par ASC et par les U.V.] Bien que l'effet des substances chélatrices sur l'induction de la propriété colicinogène par les U.V. soit plus difficile à étudier du fait de la faiblesse relative du titre des colicines, des résultats analogues à ceux qui viennent d'être rapportés pour la propriété lysogène ont pu être obtenus en diluant des cultures au 1/50 seulement dans l'eau bidistillée avant l'irradiation en présence d'E.D.T.A. ou de citrate.

Étude de l'induction par pré-irradiation du milieu. — La mise en suspension dans l'eau peptonée ou le bouillon préalablement irradiés par une forte dose d'U.V. des bactéries colicinogènes en pleine croissance exponentielle provoque une induction très importante de la production de colicine ([6]), c'est l'induction par pré-irradiation du milieu; le titre obtenu est voisin ou égal à celui obtenu en irradiant la culture bactérienne elle-même; cette constatation démontre que : 1° les bactéries sont induites par des substances qui prennent naissance dans le milieu sous l'effet de l'irradiation; 2° l'effet direct des U.V. est faible puisque les titres obtenus en irradiant la culture bactérienne ou le seul milieu sont très voisins, sinon identiques. Toutefois les expériences de pré-irradiation effectuées dans l'eau bidistillée ne provoquent généralement pas l'induction de la propriété colicinogène des cultures mises en suspension dans ce milieu. Si l'on ajoute au contraire à l'eau bidistillée une faible concentration de certains cations bivalents [Fe^{++} (0,5 à 0,8 mg/ml); Cu^{++} (0,02 à 0,05 mg/ml)], on observe une induction nette de la propriété colicinogène. Fait étonnant, nous avons constaté que l'E.D.T.A. (0,03 mg/ml) que nous avons employé pendant quelque temps pour complexer les traces de cations bivalents éventuellement présents dans notre stock d'eau bidistillée (ou à la surface de la verrerie) renforçait l'effet inducteur des U.V. dans nos expériences de pré-irradiation (modification par l'E.D.T.A. du rapport de concentration des divers cations bivalents situés dans le milieu ou à la surface des bactéries).

En conclusion, les faits exposés précédemment révèlent que l'induction par les U.V. ou par ASC exige la présence d'oxygène libre et de certains cations bivalents dans le milieu; ils démontrent que l'induction est déclenchée par l'action sur les bactéries des radicaux $HO^{\cdot}$ engendrés dans le milieu par ces agents inducteurs.

Mécanisme de l'effet protecteur de l'ATP à l'égard de l'induction. — Faguet ([7]) a montré que lorsqu'on cultive *E. coli* K 12 (λ) dans un milieu contenant une concentration d'ATP égale à 3.10^{-3} M, l'induction par les U.V. de la propriété lysogène de cette souche ne produit plus. Nous avons pu constater que l'ATP empêche aussi l'induction de la propriété colicinogène de certaines souches; toutefois, si l'on ajoute l'ATP au milieu immédiatement après l'irradiation, l'induction de la propriété

lysogène d'*E. coli* K 12 (λ) et l'induction de la propriété colicinogène d'*E. coli* 153 et TR21 se produisent normalement; nous avons tenté de préciser le mécanisme d'action de l'ATP sur l'induction de la propriété colicinogène par des expériences d'induction par pré-irradiation : si l'on met en suspension une culture jeune et en pleine croissance d'*E. coli* 153 dans un milieu irradié contenant une concentration d'ATP égale à 3.10^{-3} M, on n'observe aucune induction de sa propriété colicinogène alors qu'une induction nette se produit dans le même milieu sans ATP. Cette constatation nous a conduit à supposer que l'influence inhibitrice de l'ATP serait due à la combinaison de ce composé avec les substances inductrices qui prennent naissance dans le milieu sous l'action de l'irradiation par les U.V. (en particulier les radicaux $HO^{\cdot}$). On sait en effet que les bases puriques fixent les radicaux $HO^{\cdot}$. Toutefois, de nouvelles expériences effectuées cette fois en ajoutant au milieu préalablement irradié un mélange d'ATP et de bactéries n'empêche pas la production de l'induction. Il est donc probable que l'inhibition de l'induction de la propriété colicinogène par l'ATP est due à l'absorption des U.V. par l'ATP et non pas seulement à la combinaison des radicaux $OH^{\cdot}$ et du noyau adénine de l'ATP.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) A. Lwoff, *Bact. Rev.*, 17, 1953, p. 269.
(2) F. Jacob, L. Siminovitch et E. L. Wollman, *Ann. Inst. Pasteur*, 83, 1952, p. 295.
(3) A. W. Kozinski et I. Pietrzykowska, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 4, nos 7-8, 1956, p. 245.
(4) Y. Peloux, C. Nofre, A. Cier et L. Colobert, *Ann. Inst. Pasteur*, 102, 1962, p. 6.
(5) L. Colobert, B. Montagnon, C. Nofre et A. Cier, *Ann. Inst. Pasteur*, 102, 1962, p. 278.
(6) Y. Hamon, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 478.
(7) M. Faguet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1810.

(*Institut Pasteur,*
25, *rue du Docteur-Roux, Paris,* 15e.)

MICROBIOLOGIE. — *Comparaison des acides aminés* C *et* N *terminaux de la paroi de* Proteus P 18 *et de la forme* L *stable correspondante.* Note (*) de Mlles **Jacqueline Fleck** et **Marie-Noëlle Leroy**, transmise par M. Charles Gernez-Rieux.

L'étude des acides aminés C et N terminaux des parois de *Proteus* P 18 et de la forme L correspondante donne des résultats identiques.

Les parois de *Proteus* P 18 et de sa forme L sont préparées et purifiées d'après les techniques décrites précédemment [1]. Elles sont ensuite traitées par la trypsine et la ribonucléase [2]. Les groupes N terminaux sont étudiés par deux méthodes différentes :

— couplage avec le dinitrofluorobenzène [3] qui donne des dérivés dinitrophénylés (DNP am. ac.). Les DNP am. ac. sont mis en évidence par chromatographie bidimensionnelle selon la technique de Lévy [4];

— réaction avec le phényl-isothiocyanate [5] qui donne des phényl-thiohydantoines amino-acides (PTH am. ac.). Les acides aminés libres, après hydrolyse chlorhydrique des PTH am. ac. sont mis en évidence par chromatographie sur plaques de DEAE-cellulose [6].

Les groupes C terminaux sont étudiés par la technique de l'hydrazinolyse [7]. L'identification de ces acides aminés C terminaux se fait après leur dinitrophénylation par chromatographie sur papier selon Lévy [4].

Ces techniques nous ont permis de déterminer les acides aminés terminaux suivants dans les parois de*Proteus* P 18 et de sa forme L :

Acides aminés C *et* N *terminaux isolés dans les parois de* Proteus P 18 *et de sa forme* L.

	Ala.	Glu.	Gly.	Asp.	ε DAP.
Acides aminés N terminaux............	+	+	+		+
» » C »	+	+		+	

Ala, alanine; Glu, acide glutamique; Gly, glycine; Asp, acide aspartique; ε DAP, acide ε-diaminopimélique.

Les acides aminés C et N terminaux de la paroi varient suivant l'espèce bactérienne étudiée.

Nos résultats sont comparables à ceux obtenus par Salton avec d'autres entérobactéries : pour *E. Coli*, par exemple, il identifie les acides N terminaux : alanine, acide glutamique, glycine et C terminaux : alanine, acide glutamique, glycine, lysine et acide diaminopimélique.

Nous avons précédemment montré l'existence, chez la forme L, d'une paroi non rigide constituée par un complexe mucopeptidique. Ces résultats

nous montrent que, qualitativement du moins, il n'existe aucune différence en ce qui concerne les acides aminés N et C terminaux de la paroi de *Proteus* P 18 et de sa forme L. Nous comptons, dans une prochaine publication, rapporter le résultat d'une étude quantitative de ces acides aminés.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) J. Fleck et R. Minck, *Ann. Inst. Pasteur*, 106, 1964, p. 501-505.
(2) A. J. Schocher, S. T. Bayley et R. W. Watson, *Canad. J. Microb.*, 8, 1962, p. 89.
(3) F. Sanger, *Biochem. J.*, 39, 1945, p. 507.
(4) A. L. Lévy, *Nature*, 174, 1954, p. 126.
(5) P. Edman, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 277-283.
(6) P. de La Liosa, C. Tertrin et M. Jutisz, *J. Chrom.*, 14, 1964, p. 136-139.
(7) A. J. Schocher, D. Jusic et R. W. Watson, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 6, 1961, n° 1, p. 16.
(8) M. R. J. Salton, *In the Bacterial Cell Wall*, Elsevier, 1964.

(*Institut d'Hygiène et de Bactériologie, Faculté de Médecine, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

IMMUNOLOGIE. — *Mécanisme de la détoxification par le formol.* Note (*)
de Mme **Judith Blass**, MM. **Bernard Bizzini** et **Marcel Raynaud**, transmise par M. Charles Gernez-Rieux.

On a mis en évidence dans les produits d'hydrolyse de deux anatoxines pures (diphtérique et tétanique) et de dérivés formolés de la sérum-albumine-bovine, un composé particulier, de type Mannich, résultant de la combinaison, par l'intermédiaire d'un groupe méthylénique, de la lysine et de la tyrosine.

D'après Fraenkel-Conrat et Olcott [1] la phase irréversible de la combinaison du formol avec les protéines pourrait résulter de divers types de réactions qui ont été discutées par l'un d'entre nous [2] et en faveur desquelles ils n'ont apporté que des preuves indirectes. Parmi les réactions invoquées, l'une fait appel à une liaison Mannich [3] entre le groupe CH en ortho de la tyrosine et le groupe ε-NH_2 de la lysine [Acide (amino-2-aminométhyl-6) 3'-[(hydroxy-4'-phényl) alanine-1'] hexanoïque]

OH
5 4 3 —CH_2—NH
6 1 2 $(CH_2)_4$
CH_2 CH—NH_2
$CHNH_2$ COOH
COOH

Nous nous sommes proposé de fournir des preuves directes de la formation de ces ponts méthyléniques Mannich :

1° en préparant le composé modèle ci-dessus (composé X);

2° en cherchant à l'isoler dans les hydrolysats convenablement préparés [4] d'anatoxines pures diphtérique et tétanique.

1° Le dérivé N-acétylé du composé modèle X a été obtenu en faisant réagir le formol sur un mélange équimoléculaire de α-N-acétyl-lysine et de α-N-acétyl-tyrosine, pendant 7 jours à 37°C. Les conditions optimales de pH et de concentrations ont été déterminées. Le mélange réactionnel a été fractionné par deux techniques :

a. Chromatographie sur rouleau de papier (en colonne chromax, LKB) avec développement par le mélange butanol-acide acétique. On a constaté qu'il se forme un composé principal (correspondant au dérivé acétylé sur les deux fonctions amines du produit X) et trois à quatre dérivés mineurs correspondant à diverses réactions secondaires. Le composé principal est complètement désacétylé par action de HCl, N/1 à 37°C pendant 48 h. La liaison méthylénique créée est très résistante; elle n'est pas rompue

après action de HCl, 5,7 N à 110° pendant 48 h ni après action de la soude 5 N pendant 5 h à 120°.

Le composé désacétylé principal et les dérivés accessoires désacétylés présentent tous un caractère basique plus ou moins marqué et peuvent être différenciés les uns des autres par électrophorèse sur papier à divers pH. La révélation se fait par emploi de la ninhydrine et du réactif de Folin (5).

b. Le mélange réactionnel débarrassé de l'excès de formol libre ou lié de façon réversible (6) et désacétylé par action de HCl, 5,7 N à 110° pendant 24 h, a été fractionné sur colonne de charbon (7), puis sur colonne de résine Dowex 50×4 (8). Le dérivé principal est élué par l'acétate d'ammonium 0,5 M à pH 6,8 et « sort » de la colonne dans la position où passe l'arginine libre.

2° Nous avons obtenu un dérivé analogue en faisant réagir le formol sur un mélange équimoléculaire d'α-N-acétyl-tyrosine et de monochlorhydrate de ^{14}C-6-lysine (non N-acétylée).

Après séparation selon la méthode 1, *b*, on obtient un dérivé principal radioactif, ce qui établit la présence de lysine dans le dérivé X. La présence du noyau tyrosine est facile à constater par les propriétés spectrales et les réactions colorées caractéristiques : réaction de Folin et réaction de Gerngross (9).

3° Nous avons pu identifier par ses diverses propriétés (spectre, comportement à l'électrophorèse sur papier et à la chromatographie sur papier et sur Dowex 50×4) le même dérivé X dans les produits d'hydrolyse acide des anatoxines diphtérique et tétanique et de divers types (2) de sérum-albumine bovine formolée.

Cette recherche est restée négative dans les hydrolysats acides des protéines correspondantes non formolées : toxines diphtérique et tétanique pures, sérum-albumine-bovine.

Conclusion. — Lors de l'action du formol sur les toxines diphtérique et tétanique, dans les conditions empiriquement bien réglées qui conduisent à la formation des anatoxines stables correspondantes, une certaine fraction du formol irréversiblement lié est fixée sous forme de ponts méthyléniques donnant naissance à un dérivé Mannich contenant la lysine et la tyrosine.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) H. FRAENKEL-CONRAT et H. S. OLCOTT, *J. Biol. Chem.*, 174, 1948, p. 827.
(2) J. BLASS, *Biologie médicale*, 53, 1964, p. 202.
(3) B. REICHERT, *Die Mannich-Reaktion*, 1 vol., Springer Verlag, Berlin, 1959.
(4) J. BLASS, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 687.
(5) J. BLASS, *J. Chromatography*, 11, 1963, p. 278.
(6) P. ALEXANDER, D. CARTER et K. G. JOHNSON, *Biochem. J.*, 48, 1951, p. 435.
(7) M. JUTISZ, in *Techniques de Laboratoires*, M. Loiseleur, 1 vol., Masson, Paris, 1959, p. 652.
(8) C. H. W. HIRS, S. MOORE et W. H. STEIN, *J. Biol. Chem.*, 195, 1952, p. 669.
(9) M. MASSIN et A. B. LINDENBERG, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 1201.

CANCÉROLOGIE. — *Distribution d'une polyadénylate synthétase dans les tissus normaux adultes et embryonnaires, et dans les tissus tumoraux* ([1]). Note (*) de Mme **Marie-Louise Giron** et M. **Joseph Huppert**, présentée par M. Étienne Wolff.

Nous avons récemment décrit ([2]) dans les cellules d'ascite tumorales Krebs II de la Souris, une activité enzymatique qui incorpore spécifiquement le ^{14}C adénosine triphosphate dans un polynucléotide.

La réaction d'incorporation nécessite la présence d'un amorceur de nature ribonucléique (*fig.* 1) dont le rôle semble être d'initier la chaîne nouvellement formée. Le produit synthétisé au cours de la réaction est

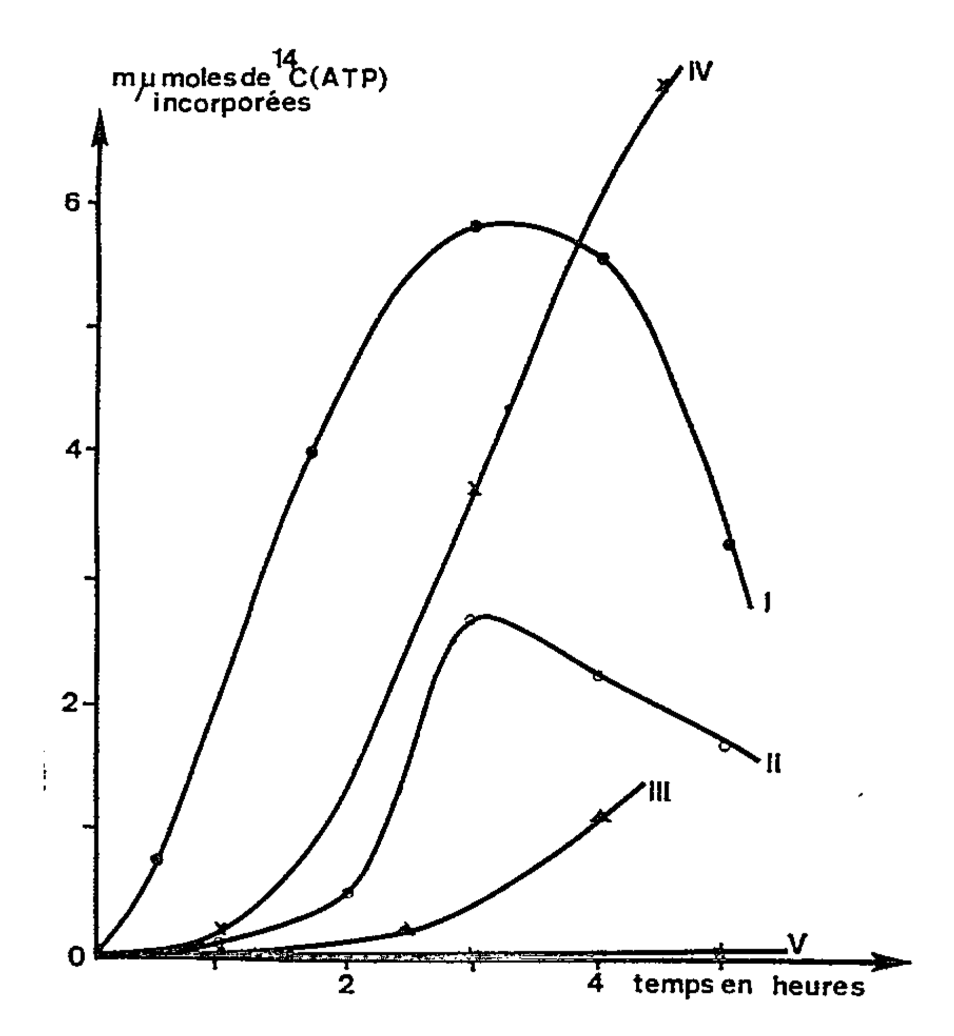


Fig. 1. — Volume d'incubation : 0,4 ml. — Tris pH 8,3, 50 μmoles; $MnCl_2$, 0,5 μmoles; $MgCl_2$, 0,5 μmoles; β-mercaptoéthanol, 1 μmole; amorceur polynucléotidique, 50 μg (I, poly A; II, RNA total de cellule d'ascite; III, RNA de *E. Coli*; IV, RNA de foie de Rat; V, sans RNA); ^{14}C (ATP), 0,2 μmoles; préparation de cellules d'ascite de Krebs, 300 μg. — L'incorporation de ^{14}C (ATP) était mesurée par comptage de la radioactivité d'un précipité acido-insoluble.

un acide polyadénylique, ainsi que le montrent les résultats de l'hydrolyse alcaline et enzymatique. Parallèlement à l'étude enzymologique, nous avons recherché la distribution de cette activité enzymatique dans différents tissus normaux et tumoraux (tableau I).

Dans les tissus normaux, l'activité enzymatique étudiée est faible (elle ne dépasse pas 10 à 20 % de l'activité observée avec des préparations de cellules d'ascite de Krebs); de plus, nous pouvons remarquer qu'elle n'est pas augmentée dans les mêmes tissus d'animaux porteurs de tumeurs

TABLEAU I.

Millimicromoles de ^{14}C (ATP) *incorporées.*

	Temps d'incubation.		
	Exp. 1 (3 h 1/2).	Exp. 2 (5 h).	Exp. 3 (5 h).
Souris (*) :			
Cellules tumorales d'ascite de Krebs	8,1	9,2	7,14
Ascite FLS	36,8	–	–
Ascite Ehrlich	4,93	–	–
Tumeur mammaire spontanée (Souris PRI-Sabin)	–	–	3,65
Reins } du même animal	–	–	0,21
Foie } du même animal	–	–	0,64
Muscle d'un animal sain	–	–	0,00
Rate normale (Souris Balb)	–	–	1,61
Rate leucémique (Souris Balb dont la leucémie était provoquée par le virus de Rauscher) (**)	–	–	0,965
Hamster :			
Mélanome transplantable	1,64	–	–
Tumeurs C_{13} par greffe de cellules BHK transformées par le virus du polyome :			
Cellules souche Stocker	1,35	–	–
Cellules souche Sanders	–	2,65	4,54
Cerveau de l'animal porteur de la tumeur	–	0,45	–
Tissus normaux :			
Cerveau	–	0,77	–
Foie	–	0,69	–
Reins	–	1,02	–
Muscle	–	0,00	–
Homme :			
Mélanome humain	–	–	3,39
Globules blancs leucémiques	–	–	0,16

(*) La plupart des animaux porteurs de tumeurs nous étaient fournis par le Docteur Lacour.

(**) Les rates de Souris Balb nous ont été fournies par le laboratoire du Docteur Boiron. Les résultats indiqués ont été vérifiés pour chaque préparation sur plusieurs expériences.

TABLEAU II.

	Temps d'incubation.	
	Exp. 1 (3 h).	Exp. 2 (3 h).
Enzyme de cellules d'ascite de Krebs	3,33	4,48
» du foie de Rat normal	0,299	0,667
Foie en régénération 18 h après hépatectomie partielle	0,394	–
Partie restante après 18 h	0,665	–
Partie régénérée après 25 h 30 mn	–	0,0825
» » après 41 h 30 mn	–	– –

spontanée ou transplantée. Elle est abaissée dans le foie de Rat en régénération rapide après hépatectomie partielle (tableau II).

Par contre, dans toutes les tumeurs que nous avons testées, l'activité d'incorporation du ^{14}C (ATP) est importante. Parmi les tumeurs, les

préparations de cellules d'ascite sont les plus actives; par contre, les globules blancs leucémiques humains sont pratiquement dépourvus d'activité. En outre, elle tend à diminuer dans une rate leucémique de Souris par rapport à une rate normale (tableau I).

TABLEAU III.

Millimicromoles de ^{14}C (ATP) incorporées	Temps d'incubation : 3 h.
Enzyme de cellules d'ascite de Krebs	7,42
Embryons de Hamster (14 jours)	3,71
» de Souris (15 jours) PRI-Sabin	3,46
» de Poulet Haas (11 jours)	7,55
Embryons de Poulet IGR (11 jours) (vérifiés sans virus de la lymphomatose)	7,22

D'autre part, nous avons recherché l'existence de cette activité polymérasique dans les tissus embryonnaires. Le tableau III montre qu'elle est très importante dans le broyat total d'embryons de Hamster de 14 jours, d'embryons de Souris de 15 jours, d'embryons de Poulet de 11 jours.

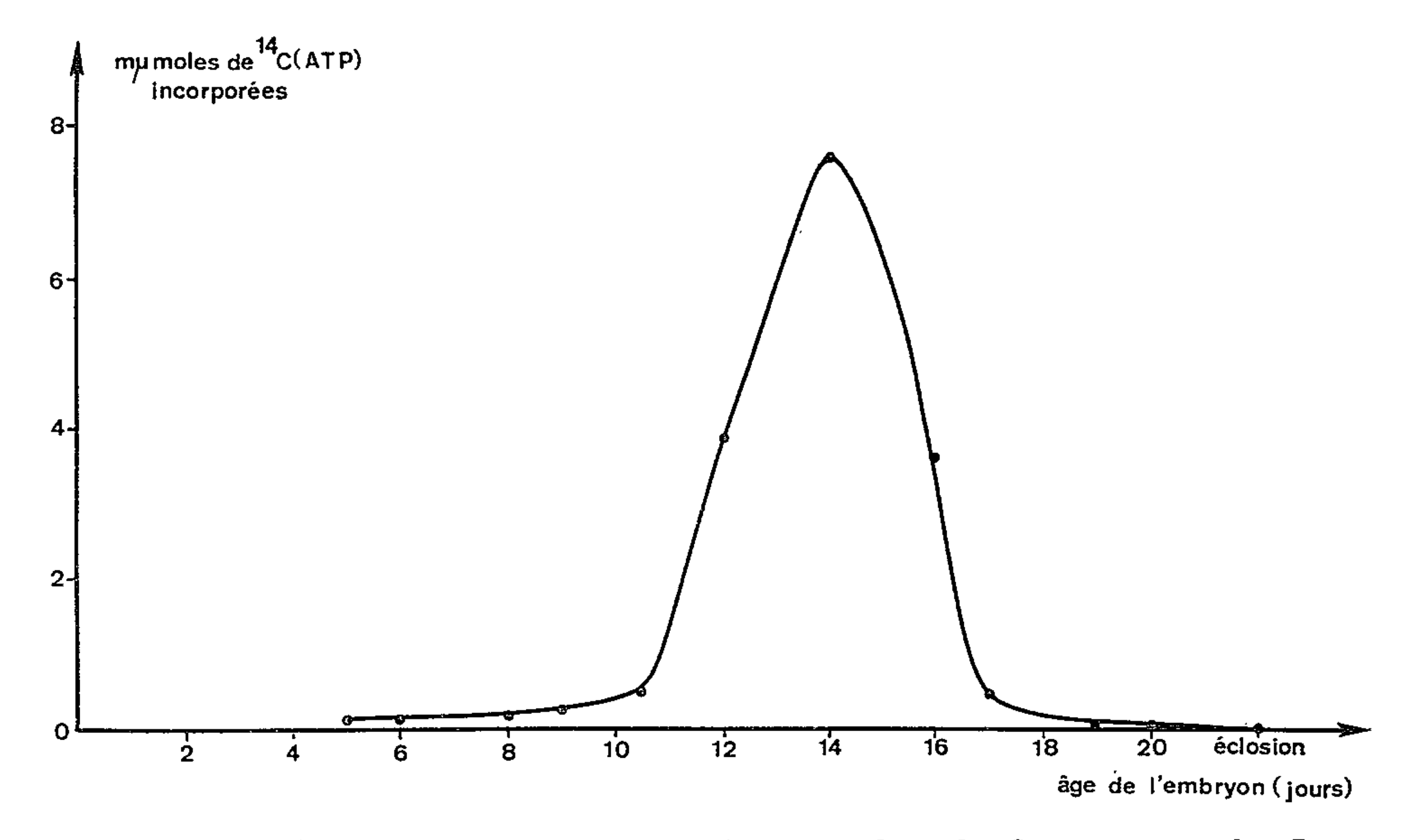


Fig. 2. — Mêmes conditions d'incubation que dans la figure 1, courbe I.

Chez l'embryon de Poulet (*fig.* 2), l'activité croît brusquement à partir du 10e jour; elle redevient très faible au 19e jour du développement embryonnaire. Il n'a pas été possible jusqu'à présent de déterminer si l'enzyme a disparu ou si elle se trouve sous une forme inactive; mais la disparition de son activité n'est pas due à la présence d'un inhibiteur, car l'addition d'extraits provenant d'un stade tardif de l'évolution embryonnaire n'abaisse pas le taux d'incorporation de ^{14}C (ATP) des préparations actives.

Pour l'instant, il n'est pas possible de définir le rôle physiologique de cette activité enzymatique; en effet, on ne peut actuellement déterminer si elle est responsable de la synthèse de poly A dans les cellules ou si la fonction de l'enzyme consiste à ajouter quelques unités nucléotidiques en bout de chaînes ribonucléiques. Toutefois, le fait que l'activité chez l'embryon de Poulet soit très importante à un stade précis de son développement, permet de penser que, sous une forme ou sous une autre, elle est liée à la régulation du fonctionnement des cellules, probablement au processus de différenciation ou de dédifférenciation. La faible activité de l'enzyme dans les tissus normaux, et son taux élevé dans toutes les tumeurs essayées, seraient en faveur de la dernière interprétation. En tout état de cause, cette observation ouvre peut-être une nouvelle voie d'étude des modifications particulières à la cancérisation.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) Ce travail a été subventionné par la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (contrat n° 62 FR 054).

(2) Colloque de la Société de Chimie biologique, 26-27 février 1965; à paraître dans le *Bulletin de la Société de Chimie biologique* (sous presse).

(*Unité de Biologie moléculaire,*
Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 AOUT 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée :

— de la 35e SESSION DE L'INSTITUT INTERNATIONAL DE STATISTIQUE, qui aura lieu à Beograd (Yougoslavie), du 14 au 22 septembre 1965;

— du « AUTUMN MEETING 1965 » de la CHEMICAL SOCIETY qui aura lieu à Nottingham (Grande-Bretagne) les 21 et 22 septembre.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. THÉODORE MONOD, un ouvrage intitulé : *Adanson, the Bicentennial of Michel Adanson's « Familles des plantes »*, tome II;

— par M. GEORGES PÓLYA, *Mathematical Discovery*, tome I et II dont il est l'auteur.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Bureau des Longitudes : *Éphémérides nautiques pour l'an* 1966;

2° *Charles-Marie de La Condamine, Measurement at the Equator*, par BARRIE ST. CLAIR MCBRIDE, extrait de *History to day*.

DÉPLACEMENT DE SÉANCE.

M. le PRÉSIDENT informe l'Académie qu'à l'occasion de la fête de l'Assomption, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 18 au lieu du lundi 16 août.

A 15 h 25 mn l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

AÉRODYNAMIQUE DES GAZ RARÉFIÉS. — *Quelques résultats concernant les mesures de pression à la paroi en écoulement de glissement.* Note (*) de M. **Pierre Trépaud**, présentée par M. Henri Moureu.

1. Les difficultés inhérentes aux mesures de pression dans des écoulements de gaz raréfiés (variation de pression au plus égale à quelques dizaines de microns de mercure, mise en équilibre très lente, phénomènes de dégazage) nous ont conduit à construire une jauge à fil chaud, type Pirani, extrêmement sensible, de très faible volume intérieur et indépendante des conditions ambiantes.

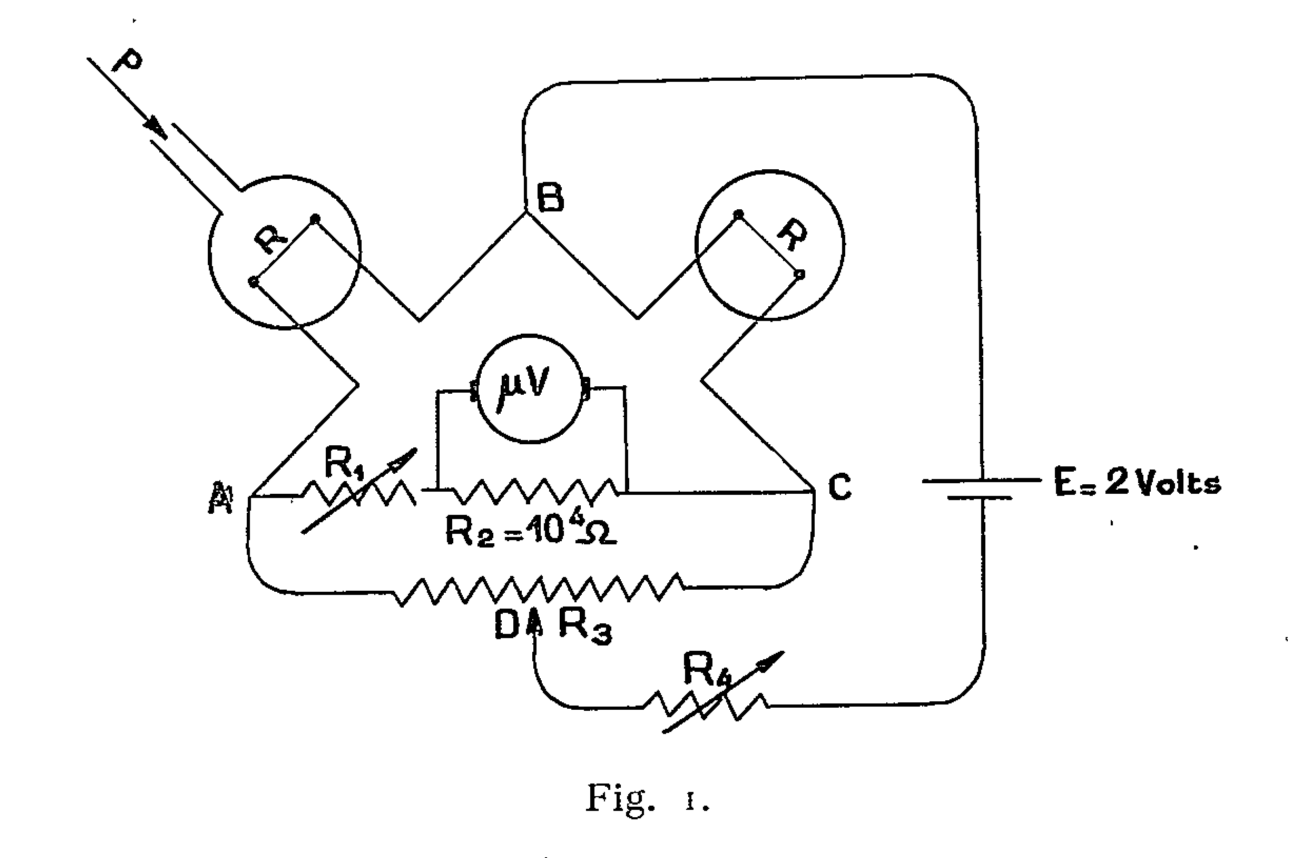


Fig. 1.

Si T_0 est la température de la paroi intérieure de la jauge et si le fil chaud, parcouru par le courant électrique i, prend une température d'équilibre T, la pression p dans la jauge est de la forme

$$p = f(i, T, T_0).$$

Il faudrait opérer à intensité i et à température T_0 constantes, aussi bien au cours des mesures qu'au cours de l'étalonnage, pour que la pression p soit fonction de la seule température T. Pour ne pas courir le risque de variations accidentelles de i et de T_0, nous avons préféré opérer de manière différentielle (*fig.* 1), en plaçant, dans le pont de Wheatstone qui contient le fil de la jauge, un fil identique placé dans une ampoule vide. Un même fluide, maintenu à température constante T_0, circule autour de la jauge et de l'ampoule. Ainsi, une légère variation sur l'intensité i

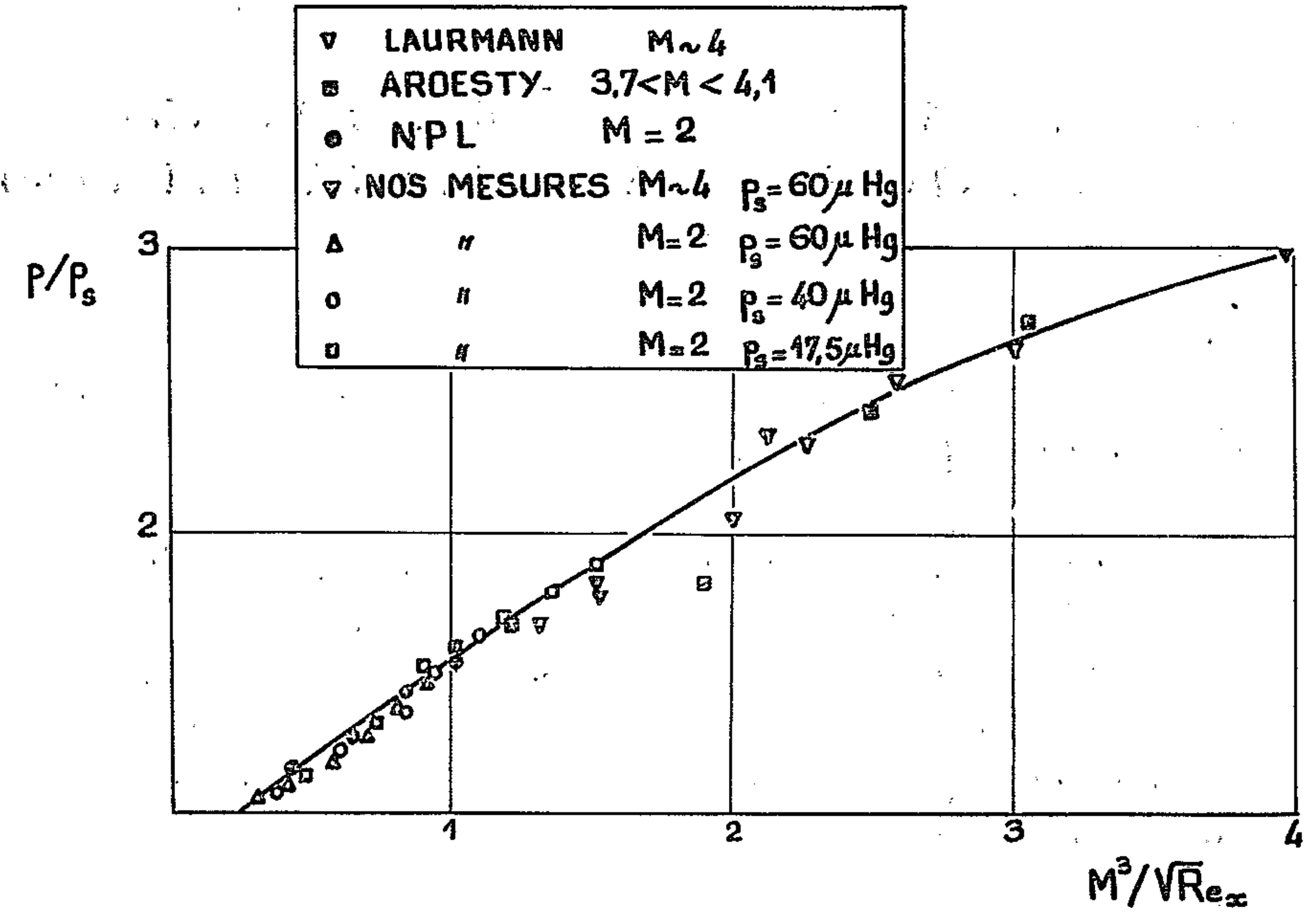


Fig. 2.

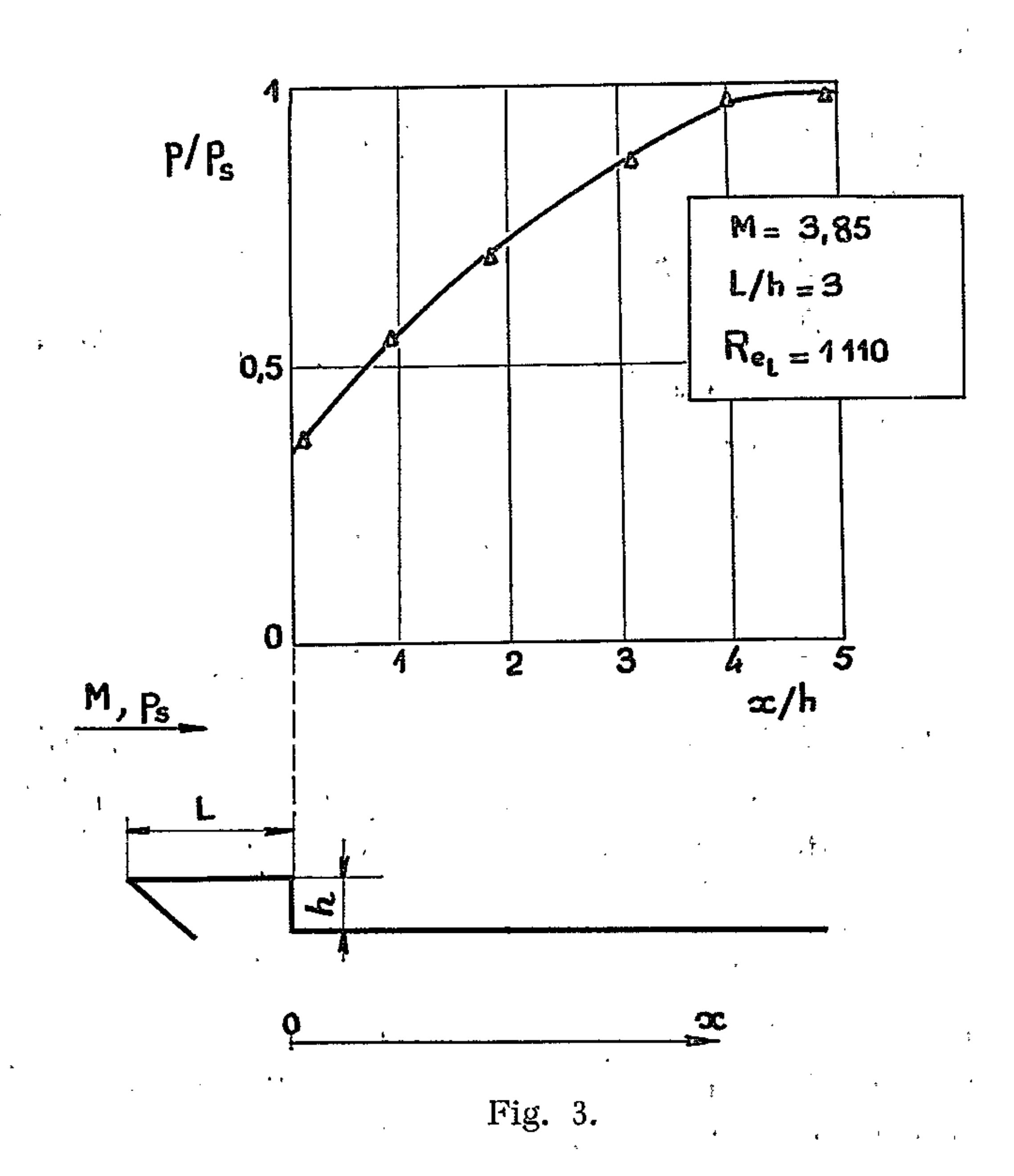


Fig. 3.

ou sur la température T_0, agit pratiquement de la même façon sur les deux éléments symétriquement placés dans le même pont et, par suite, n'influence pas la mesure fournie par un millivoltmètre placé dans la diagonale du pont.

Dans la veine de la soufflerie SR 3 du laboratoire d'Aérothermique du C. N. R. S. (rapport de laboratoire n° 64-5), l'installation d'un banc de jauges, placé dans la veine à proximité immédiate de la maquette, a permis de faire des explorations de pression sur la paroi de la maquette. Un certain nombre de résultats ont pu ainsi être obtenus.

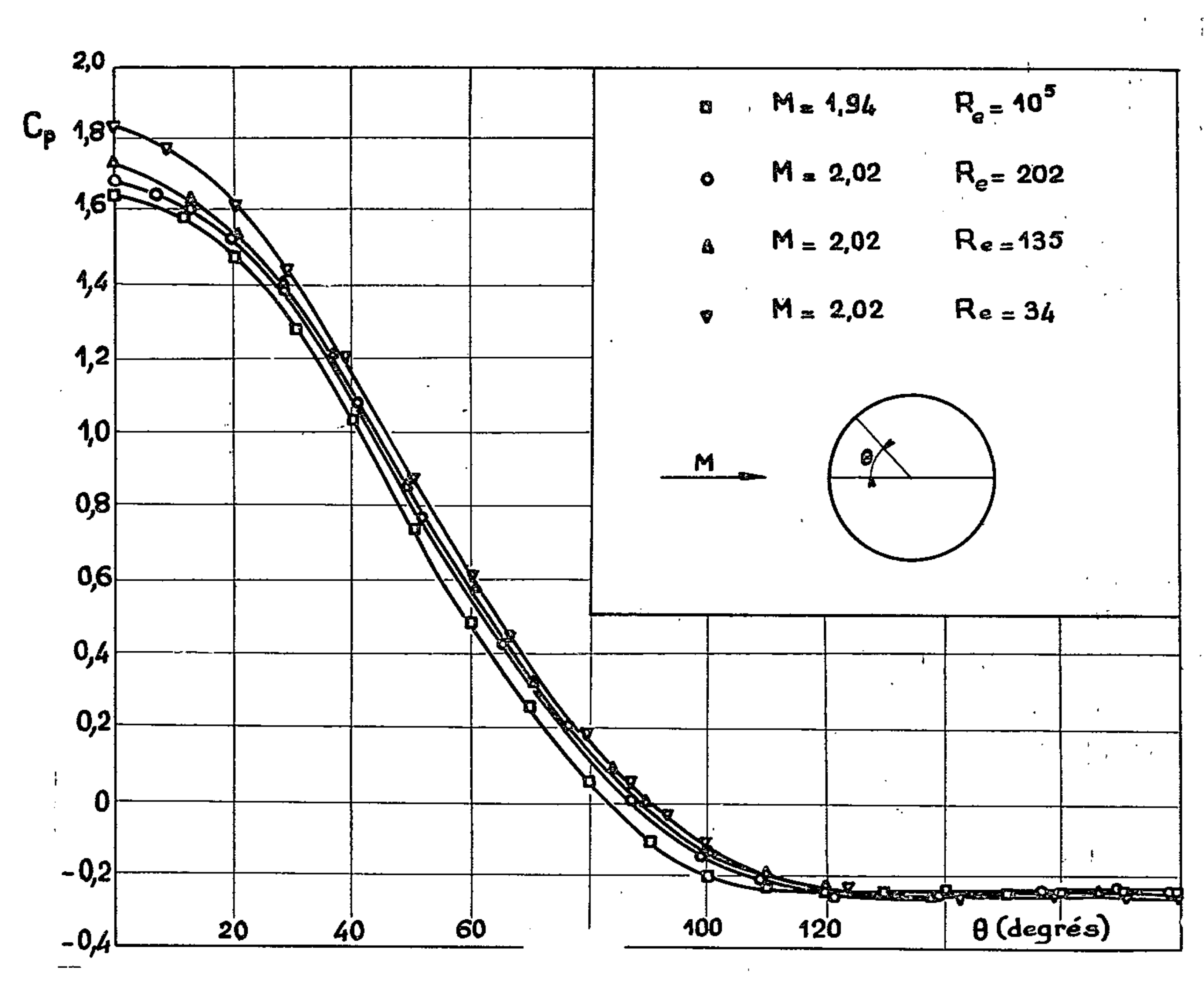


Fig. 4.

2. On sait qu'en écoulement hypersonique, au voisinage du bord d'attaque d'une plaque plane dans le lit du vent, le rapport de la pression à la paroi p à la pression statique p_{s_∞} dans la veine non perturbée est fonction d'un paramètre $\chi = M^3/\sqrt{R_x}$, où M est le nombre de Mach de la veine et R_x le nombre de Reynolds rapporté à la distance x qui sépare le bord d'attaque de la prise de pression.

Sur une plaque de laiton munie de dix prises de pression réparties à partir du bord d'attaque sur une longueur de 10 cm, on a vérifié, en opérant avec des veines différentes, correspondant à des nombres de Mach de 2 et de 4 et à des pressions statiques comprises entre 20 et 60 μ de mercure, que la relation

$$\frac{p}{p_{s_\infty}} = f\left(\frac{M^3}{\sqrt{R_x}}\right)$$

est vérifiée (*fig.* 2), bien que, du fait de la faible pression, l'écoulement soit en plein régime de glissement. De plus, la courbe qui relie nos points expérimentaux contrôle également les résultats obtenus dans le cas d'écoulements en régime continu ou voisin du continu.

3. Si, sur la plaque, il y a un décrochement de hauteur h à une distance L du bord d'attaque, on constate qu'en régime de faible pression, la courbe de distribution des pressions est différente de celle qu'on observe à des pressions plus élevées (*fig.* 3). En particulier, il n'y a plus ici de palier de pression à l'aval du décrochement, peut-être parce que le tourbillon qui s'établit habituellement dans le décrochement tend à disparaître lorsque la pression devient très faible. La figure correspond à un nombre de Mach de 3,85, à un nombre de Reynolds $R_L = 1110$ et à un rapport $L/h = 3$.

4. Dans le cas d'un cylindre circulaire, la courbe qui donne le coefficient de pression

$$C_p = \frac{p - p_{s\infty}}{\frac{1}{2}\rho_\infty U_\infty^2}$$

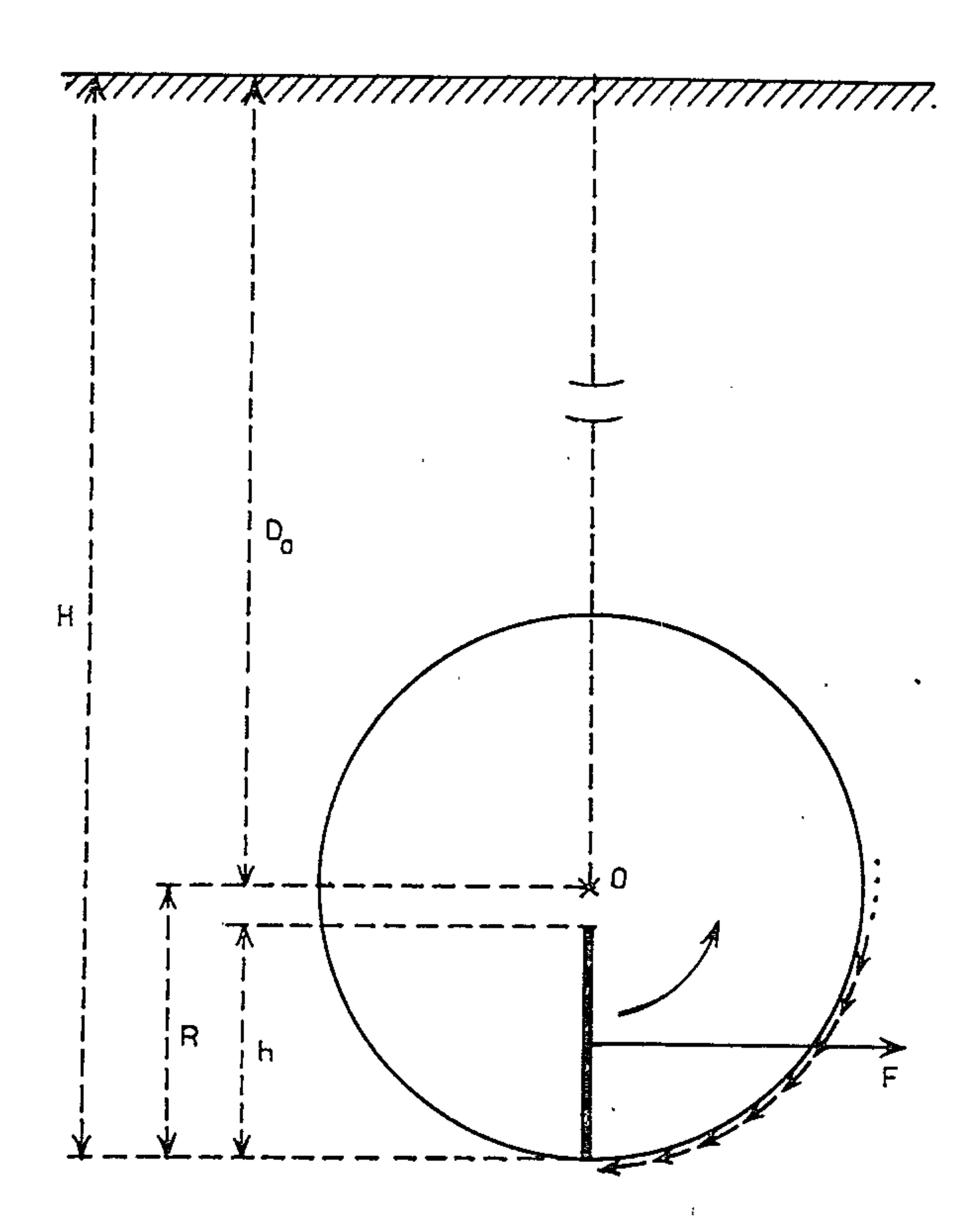
en fonction de l'azimuth θ varie au fur et à mesure que la pression $p_{s\infty}$ diminue (*fig.* 4). Ce coefficient augmente lorsque, toutes choses égales par ailleurs, le nombre de Reynolds $R = U_\infty D/\nu$ diminue. Cette variation de C_p peut s'expliquer par l'épaississement de la couche limite quand la pression diminue. La courbe de la figure 4 se rapporte à un nombre de Mach de 2.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(*Laboratoire d'Aérothermique du C. N. R. S.,*
1, place Aristide Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Translation d'un écran vertical dans un milieu pulvérulent limité par un plan horizontal. Cas de la grande profondeur relative.* Note (*) de M. **Louis-Marie Boucraut**, présentée par M. Albert Caquot.

Dans les Notes [1] et [2] — dont nous reprenons les notations — nous avons établi l'existence de deux figures de rupture du sol sous l'action d'un écran vertical mince (ces figures étant caractérisées par $\lambda \leq \lambda_c$ et $\lambda > \lambda_c$, où $\lambda = D/h$ et λ_c désigne la profondeur relative critique) et donné les formules approchées des efforts de rupture, valables pour $\lambda \leq \lambda_c$. Nous abordons ci-après l'étude du cas $\lambda > \lambda_c$.



1. Cas plan. Aspect statique. — 1° *Généralités.* — Aux grandes profondeurs relatives, le déplacement latéral de la plaque n'affecte plus le massif jusqu'à la surface supérieure; il produit une rotation d'un certain volume de terrain autour de l'écran (*fig.*).

La méthode de calcul approché décrite dans [2] cesse alors d'être valable.

2° *Méthode proposée.* — En l'absence d'une théorie plus satisfaisante, nous avons admis a *priori* que le volume du sol à l'état plastique est limité par un cylindre de révolution et avons cherché à évaluer le couple minimal nécessaire à la mise en rotation de ce cylindre de rayon R et

dont l'axe est situé à la profondeur $D_0 = \eta H$. Les expériences de MM. Biarez et Capelle [*cf.* (3)] ont montré qu'on pouvait admettre, avec une bonne approximation, comme valeur moyenne des composantes normales des contraintes sur le cercle $K\gamma D_0$, où le paramètre K, très voisin de 1, dépend du rapport de la densité à la densité critique. Le couple cherché est alors défini par l'expression

$$\frac{C^{(2)}}{\gamma h^3 l} = 2\pi K \operatorname{tg}\Phi \eta (1-\eta)^2 (\lambda+1)^3,$$

d'où la force résultante $F^{(2)}$ [*cf.* (2)] :

$$\frac{F^{(2)}}{\gamma h^2 l} = \frac{(\lambda+1)^3 \eta (1-\eta)^2}{(\lambda+1)(1-\eta)-0{,}5} 2\pi K \operatorname{tg}\Phi.$$

Pour calculer le rayon du cercle limitant la masse de matériau en plasticité, on écrit que la force F est minimale. En pratique, il suffit d'admettre $R = h$ pour avoir un résultat en accord satisfaisant avec l'expérience [*cf.* (4)], soit

$$(5)\qquad \frac{F^{(2)}}{\gamma h^2 l} = 4\pi \operatorname{tg}\Phi K \lambda.$$

De plus, on a contrôlé que les résultats obtenus par cette méthode vérifient l'ensemble des équations d'équilibre.

Le seuil λ_c du domaine de validité des formules (2) et (5) est défini par l'équation

$$(6)\qquad \left(\frac{b'\bar{b}}{l_a} + \frac{p'\bar{p}}{l'_a}\right) \sin\Phi \cos\delta\, \lambda_c^2 - [4\pi K \operatorname{tg}\Phi - (b'-p')\cos\delta]\,\lambda_c + \frac{1}{2}(b-p)\cos\delta = 0.$$

2. Aspect statique $\lambda > \lambda_c$ (*Cas tridimensionnel*). — Nous admettons que λ_c, défini par (6) dans le problème à deux dimensions, donne encore la valeur critique de λ dans le cas tridimensionnel. Des raisonnements approchés conduisent à écrire

$$(7)\qquad \frac{F^{(3)}}{\gamma h^2 L} = \frac{F^{(2)}}{\gamma h^2 L}\left[1 + \frac{a_2}{a_1}\frac{h}{L}\right],$$

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{\frac{\Phi}{3}(b \operatorname{cotg}\theta - p \operatorname{cotg}\theta') + \Phi(b' \operatorname{cotg}\theta - p' \operatorname{cotg}\theta')\lambda_c + (b'\bar{b} + p'\bar{p})\sin\Phi(1+\Phi)\lambda_c^2}{\frac{1}{2}(b-p) + (b'-p')\lambda_c + \left(\frac{b'\bar{b}}{l_a} + \frac{p'\bar{p}}{l'_a}\right)\sin\Phi\,\lambda_c^2};$$

pour $\Phi = 30^\circ$, on a

$$\frac{a_2}{a_1} \# 1{,}7 \qquad (\delta = 0);$$

pour $\Phi = 35^\circ$, on a

$$\frac{a_2}{a_1} \# 2{,}0 \qquad (\delta = 0);$$

pour $\Phi = 40^{\circ}$, on a

$$\frac{a_2}{a_1} \neq 2{,}75 \qquad (\delta = 0).$$

Remarque 1. — L'hypothèse $\delta = 0$ est vérifiée par nos mesures expérimentales des inclinaisons des contraintes.

Remarque 2. — La formule (7) n'a pas fait encore l'objet de vérifications expérimentales.

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) J. Biarez et L. M. Boucraut, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 638.

(2) L. M. Boucraut, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 879.

(3) J. Biarez-Capelle, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 795.

(4) L. M. Boucraut, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Grenoble, octobre 1964.

(*Laboratoire des fluides,*
Université de Grenoble, Isère.)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Relations entre les propriétés optiques des centres d'activité solaire et leur densité de flux en ondes centimétriques.* Note (*) de M[lle] **Yvette Avignon**, M[mes] **Marie-Josèphe Martres** et **Monique Pick**, présentée par M. André Lallemand.

L'étude des condensations radioélectriques permet de sélectionner deux familles de centres actifs pour lesquelles la dépendance entre la densité de flux et de l'aire des taches est totalement différente selon les valeurs calculées du paramètre optique d/D.

Les centres d'activité qui, observés sur 3 cm de longueur d'onde, sont caractérisés par une forte densité de flux donnent lieu à une éruptivité importante tant optique que radioélectrique [(4), (6)].

D'autre part, Caroubalos, s'intéressant à la structure optique des centres qui donnent naissance aux sursauts de type IV, a montré qu'ils forment une famille caractérisée par une valeur extrêmement petite d'un certain

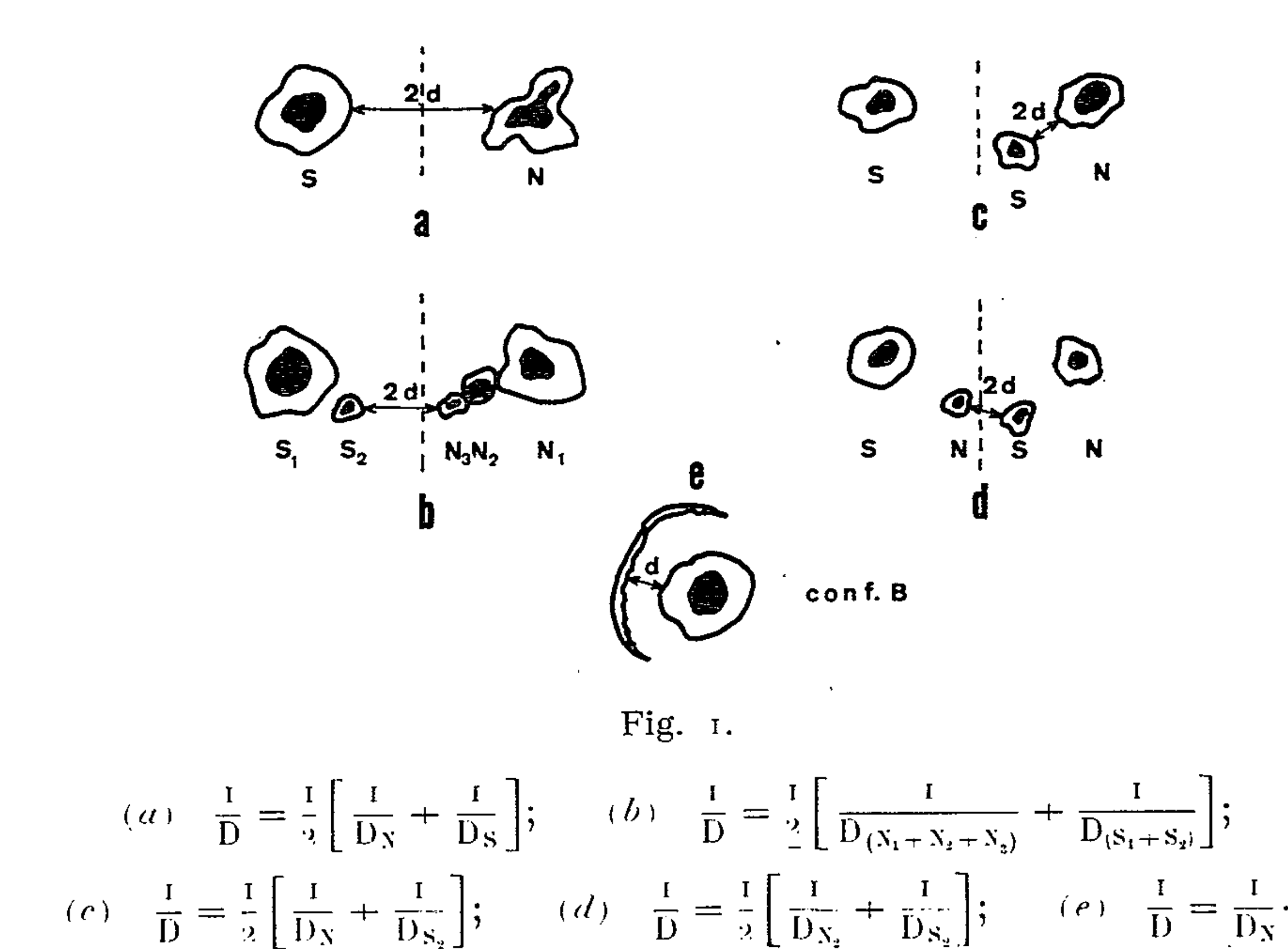


Fig. 1.

$$(a)\quad \frac{1}{D} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{D_N} + \frac{1}{D_S}\right]; \qquad (b)\quad \frac{1}{D} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{D_{(N_1+N_2+N_3)}} + \frac{1}{D_{(S_1+S_2)}}\right];$$

$$(c)\quad \frac{1}{D} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{D_N} + \frac{1}{D_{S_2}}\right]; \qquad (d)\quad \frac{1}{D} = \frac{1}{2}\left[\frac{1}{D_{N_2}} + \frac{1}{D_{S_2}}\right]; \qquad (e)\quad \frac{1}{D} = \frac{1}{D_N}.$$

paramètre d/D défini antérieurement. Ce paramètre dépend à la fois des propriétés géométriques et de la structure magnétique des centres actifs. Il est vraisemblablement lié à l'intensité du champ magnétique horizontal ou au gradient de la composante longitudinale. La loi de dépendance de la densité de flux observée sur 3 cm de ces centres particuliers avec leur importance optique semble différente de celle de l'ensemble des autres centres (2).

Enfin la relation entre la densité de flux des condensations radioélectriques et l'aire des taches du centre actif correspondant est plus nette aux ondes décimétriques qu'à 3 cm de longueur d'onde, ce qui semble indiquer qu'à cette longueur d'onde d'autres facteurs que la surface tachée interviennent dans la densité de flux ([3]).

Ces résultats nous ont amenés à rechercher si la valeur d'un paramètre d/D calculé de manière semblable pour l'ensemble des centres actifs associés aux condensations centimétriques pouvait être parallèlement à la surface des taches l'un des facteurs qui interviennent pour déterminer la valeur de la densité de flux sur 3 cm.

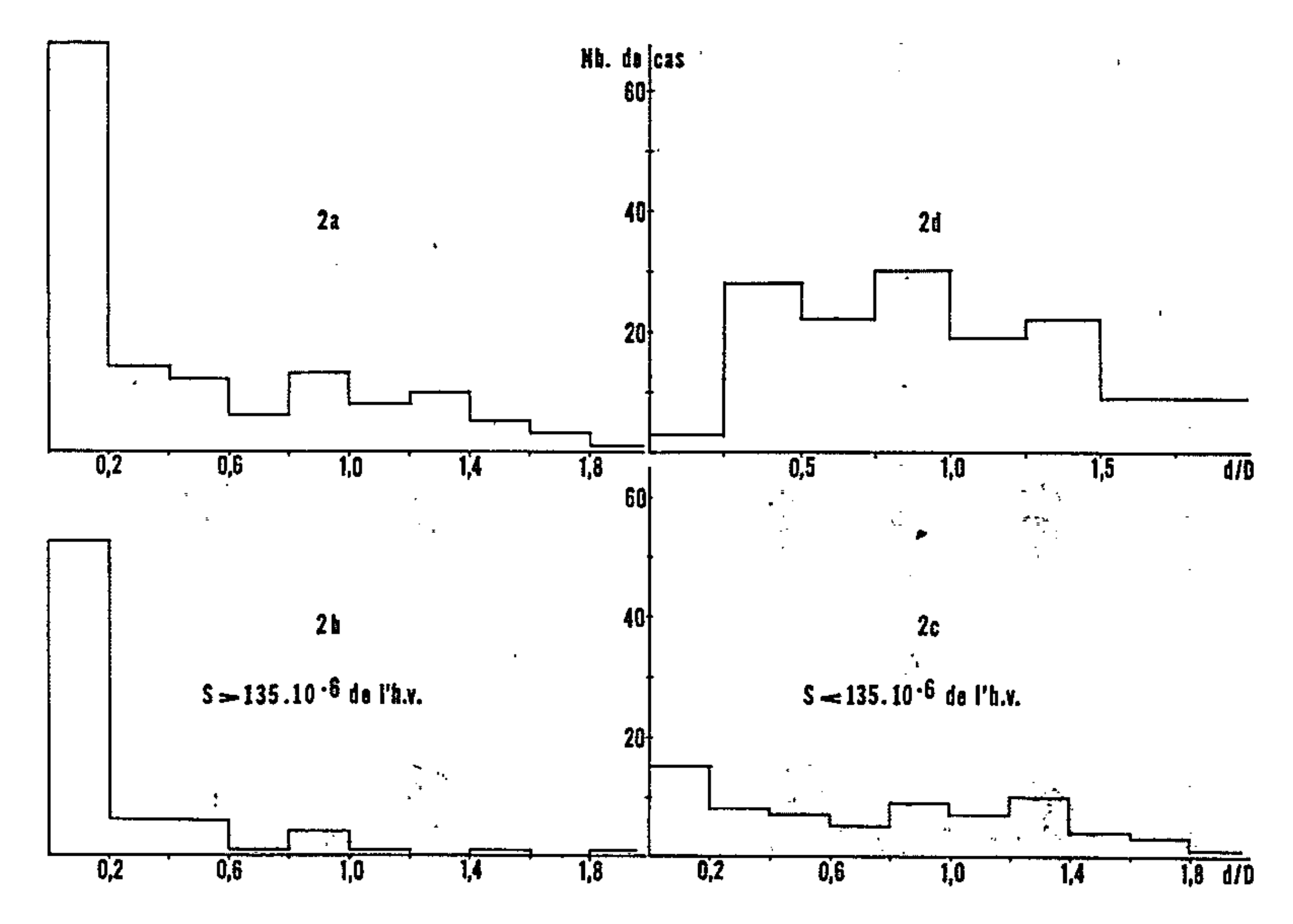


Fig. 2. — L'histogramme 2 *d* est relatif à un nombre équivalent de groupes bipolaires simples pris au hasard.

Nous avons dressé la liste des condensations radioélectriques enregistrées par l'interféromètre de Nançay fonctionnant à 3,2 cm de longueur d'onde du 1[er] juillet 1959 au 31 décembre 1963. Nous sélectionnons ainsi les centres actifs dont la densité est approximativement supérieure à $7.10^{-22}\,W/m^2.Hz$. Les données optiques nous ont été fournies par les spectrohéliogrammes K_1, K_3 et H_α de l'Observatoire de Meudon et les données magnétiques par les *Solnecnye Dannye*. Nous avons retenu 154 cas suffisamment bien isolés pour que :

1° la condensation puisse être associée sans ambiguïté à un seul centre optique,

2° la configuration optique du groupe soit assez simple pour permettre de déterminer de manière significative le paramètre d/D correspondant.

Ces 154 cas concernent 98 centres distincts, certains observés plusieurs jours. Nous avons cru bon de distinguer les centres de configuration B

de l'ensemble des centres « unipolaires » pour lesquels d/D n'est pas défini (1).

La figure 1 indique les schémas des différents exemples rencontrés et pour chacun la signification du paramètre.

L'histogramme général de répartition selon les valeurs de d/D de la figure 2 *a* montre le grand nombre relatif des cas où d/D est inférieur à 0,2 et la pauvreté des autres échelons. Il semble donc que cette *valeur soit critique* pour l'ensemble des condensations centimétriques. Les histogrammes 2 *b* et 2 *c* établis en répartissant les cas selon deux catégories de valeurs de surfaces tachées indiquent que cet effet s'accentue pour les centres de grandes surfaces et diminue pour ceux de petites surfaces.

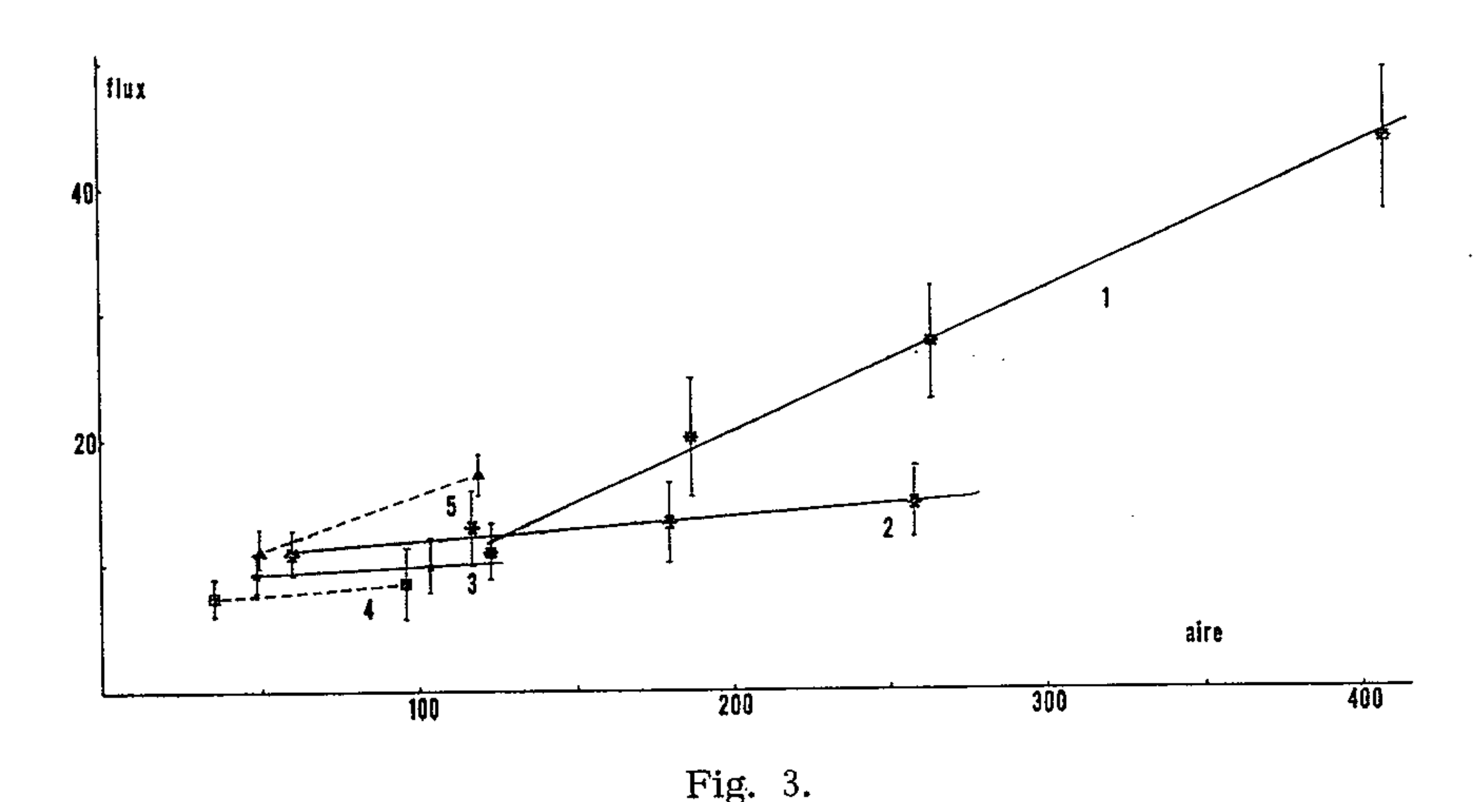


Fig. 3.

Courbes : 1, $\frac{d}{D} \geqq 0,2$; 2, $0,2 < \frac{d}{D} < 1$; 3, $\frac{d}{D} > 1$; 4, monopolaires; 5, taches de configuration B.

A titre indicatif, la figure 2 *d* représente l'histogramme des groupes bipolaires simples (3). La comparaison des diagrammes montre que notre échantillon a sélectionné une catégorie de groupes bien particulière : ils possèdent en moyenne un paramètre d/D inférieur à celui des bipolaires simples.

A l'aide de tous ces éléments nous avons étudié la relation entre la densité de flux des condensations radioélectriques et la surface des taches optiques du centre actif correspondant en distinguant plusieurs catégories de centres selon les valeurs de d/D trouvées.

1, $d/D \leqq 0,2$; 2, $0,2 < d/D \leqq 1$; 3, $d/D > 1$; 4, taches unipolaires simples; 5, centres de configuration B.

Le choix de ces catégories a été dicté par la nécessité de faire apparaître approximativement le même nombre de cas pour chacune d'entre elles; d'autre part la valeur de d/D égale à 1 correspond approximativement à la valeur trouvée pour un groupe de taches bipolaires type (3). Les valeurs

moyennes établies ont été conservées si elles provenaient d'au moins cinq mesures et d'au moins deux centres différents. La figure 3 montre les courbes obtenues avec chacune des cinq catégories.

1° Les diagrammes des valeurs moyennes des flux et des surfaces relatifs aux catégories 1 et 2 indiquent qu'il existe une relation quasi linéaire entre ces deux grandeurs, mais les pentes trouvées pour les deux droites sont très différentes selon la valeur de d/D. La pente relative à la catégorie 2 est très faible.

2° Pour les catégories 3 ($d/D > 1$) et 4 (taches unipolaires) les grandes surfaces tachées sont rares. Malgré cette difficulté il semble que les pentes des droites qui correspondent aux catégories 2, 3 et 4 soient très faibles et approximativement égales. La brillance centimétrique est presque indépendante de la surface tachée mais le paramètre d/D semble influer sur la position relative des trois droites.

3° Le diagramme 5 relatif aux centres de configuration B où les grandes surfaces tachées sont également rares est approximativement une droite de pente analogue à celle trouvée pour la catégorie 1. Cela confirme que ces deux catégories s'apparentent étroitement. Elles ont en commun des valeurs très petites de d/D et sans doute aussi des caractères magnétiques similaires.

En conclusion : l'existence de deux familles de condensations centimétriques implique que la structure du champ magnétique intervient dans le mécanisme d'émission de la composante lentement variable sur 3,2 cm ([3]). Il serait intéressant de voir comment évoluent ces deux familles lorsqu'elles sont observées sur une large gamme de fréquences.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

([1]) Y. Avignon, M. J. Martres et M. Pick, *Ann. d'Astrophys.*, 27, n° 1, 1964, p. 23-28.
([2]) C. Caroubalos, *Ann. d'Astrophys.*, 27, 1964, p. 5.
([3]) T. Kakinuma et G. Swarup, *Ap. J.*, 136, n° 3, 1962.
([4]) M. R. Kundu, *Ann. d'Astrophys.*, 22, 1959, p. 1.
([5]) M. J. Martres, Communication privée.
([6]) M. Pick, *Ann. d'Astrophys.*, 24, 1961, p. 183.

(*Observatoire de Paris-Meudon,*
61, *avenue de l'Observatoire, Paris,* 14e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une représentation paramétrique des opérateurs « moments cinétiques » pour le groupe* SU(4). *Fonctions harmoniques associées.* Note (*) de M. **Philippe Guéret**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étant donnée une représentation unitaire en coordonnées sphériques du groupe SU(4), on construit les opérateurs de Cartan et les opérateurs « moments cinétiques » auxquels correspondent, dans la représentation fondamentale, des combinaisons linéaires des matrices de Dirac. Les fonctions harmoniques associées à ces opérateurs seront également obtenues.

En généralisant à SU(4) la méthode de M. Bég et H. Ruegg utilisée pour SU(3)[1], on obtient les résultats suivants : La sphère à sept dimensions étant choisie comme variété convenant à l'étude des représentations irréductibles de SU(4), on la paramétrise en coordonnées sphériques : $z_1 = \exp i\Phi_1 \cos\theta$, $z_2 = \exp i\Phi_2 \sin\theta \cos\xi$, $z_3 = \exp i\Phi_3 \sin\theta \sin\xi \cos\eta$, $z_4 = \exp i\Phi_4 \sin\theta \sin\xi \sin\eta$ [2]. Les quinze générateurs, dont douze combinés en opérateurs d'élévation et d'abaissement, s'expriment par

$$H_1 = \frac{1}{8i\sqrt{3}}\left(\frac{\partial}{\partial\Phi_3} - \frac{\partial}{\partial\Phi_4}\right), \qquad H_2 = \frac{1}{24i}\left(2\frac{\partial}{\partial\Phi_2} - \frac{\partial}{\partial\Phi_3} - \frac{\partial}{\partial\Phi_4}\right),$$

$$H_3 = \frac{1}{16i}\left(3\frac{\partial}{\partial\Phi_1} - \frac{\partial}{\partial\Phi_2} - \frac{\partial}{\partial\Phi_3} - \frac{\partial}{\partial\Phi_4}\right);$$

$$E_{+1} = \frac{e^{i(\Phi_3-\Phi_4)}}{4\sqrt{6}}\left(\frac{\partial}{\partial\eta} + \frac{1}{i}\operatorname{tg}\eta\frac{\partial}{\partial\Phi_3} + \frac{1}{i}\operatorname{cotg}\eta\frac{\partial}{\partial\Phi_4}\right);$$

$$E_{+2} = \frac{e^{i(\Phi_2-\Phi_3)}}{4\sqrt{6}}\left(\cos\eta\frac{\partial}{\partial\xi} - \sin\eta\operatorname{cotg}\xi\frac{\partial}{\partial\eta} + \frac{1}{i}\operatorname{tg}\xi\cos\eta\frac{\partial}{\partial\Phi_2} + \frac{1}{i}\frac{\operatorname{cotg}\xi}{\sin\eta}\frac{\partial}{\partial\Phi_4}\right),$$

$$E_{+3} = \frac{e^{i(\Phi_2-\Phi_4)}}{4\sqrt{6}}\left(\sin\eta\frac{\partial}{\partial\xi} + \operatorname{cotg}\xi\cos\eta\frac{\partial}{\partial\eta} + \frac{1}{i}\operatorname{tg}\xi\sin\eta\frac{\partial}{\partial\Phi_2} + \frac{1}{i}\frac{\operatorname{cotg}\xi}{\sin\eta}\frac{\partial}{\partial\Phi_4}\right);$$

$$E_{+4} = \frac{e^{(i\Phi_1-\Phi_2)}}{4\sqrt{6}}\left(\cos\xi\frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{cotg}\theta\sin\xi\frac{\partial}{\partial\xi} + \frac{1}{i}\operatorname{tg}\theta\cos\xi\frac{\partial}{\partial\Phi_1} + \frac{1}{i}\frac{\operatorname{cotg}\theta}{\cos\xi}\frac{\partial}{\partial\Phi_2}\right);$$

$$E_{+5} = \frac{e^{i(\Phi_1-\Phi_3)}}{4\sqrt{6}}\left(\sin\xi\cos\eta\frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{cotg}\theta\cos\xi\cos\eta\frac{\partial}{\partial\xi}\right.$$
$$\left. - \frac{\operatorname{cotg}\theta\sin\eta}{\sin\xi}\frac{\partial}{\partial\eta} + \frac{\operatorname{tg}\theta\sin\xi\cos\eta}{i}\frac{\partial}{\partial\Phi_1} + \frac{\operatorname{cotg}\theta}{i\sin\xi\cos\eta}\frac{\partial}{\partial\Phi_3}\right);$$

$$E_{+6} = \frac{e^{i(\Phi_1-\Phi_4)}}{4\sqrt{6}}\left(\sin\xi\sin\eta\frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{cotg}\theta\cos\xi\sin\eta\frac{\partial}{\partial\xi}\right.$$
$$\left. + \frac{\operatorname{cotg}\theta\cos\eta}{\sin\xi}\frac{\partial}{\partial\eta} + \frac{\operatorname{tg}\theta\sin\xi\sin\eta}{i}\frac{\partial}{\partial\Phi_1} + \frac{\operatorname{cotg}\theta}{i\sin\xi\sin\eta}\frac{\partial}{\partial\Phi_4}\right),$$

$E_{-\alpha} = (E_{+\alpha})^+$(+ signifiant hermitien conjugué). Il est à noter que les opérateurs H_1, H_2, $E_{\pm 1}$, $E_{\pm 2}$, $E_{\pm 3}$, appartiennent à un sous-groupe indépendant SU(3). On peut leur associer les huit opérateurs L_1, L_2, L_3 ; M, M′ ; N, N′ ; X, qui correspondent à l'anneau de matrices de Salam et Matthews, dans la représentation de base de SU(3),

$$L_1 = -\frac{i}{2}\left[-\sin(\Phi_3-\Phi_4)\frac{\partial}{\partial\eta} + \cos(\Phi_3-\Phi_4)\left(\operatorname{tg}\eta\frac{\partial}{\partial\Phi_3} + \operatorname{cotg}\eta\frac{\partial}{\partial\Phi_4}\right)\right],$$

$$X = -\frac{i}{2}\left(-2\frac{2\partial}{\partial\Phi_2} + \frac{\partial}{\partial\Phi_3} + \frac{\partial}{\partial\Phi_4}\right);$$

$$L_2 = -\frac{i}{2}\left[\cos(\Phi_3-\Phi_4)\frac{\partial}{\partial\eta} + \sin(\Phi_3-\Phi_4)\left(\operatorname{tg}\eta\frac{\partial}{\partial\Phi_3} + \operatorname{cotg}\eta\frac{\partial}{\partial\Phi_4}\right)\right],$$

$$L_3 = -\frac{i}{2}\left(\frac{\partial}{\partial\Phi_3} - \frac{\partial}{\partial\Phi_4}\right);$$

$$M = -\frac{i}{2}\left[-\sin(\Phi_2-\Phi_3)\left(\cos\eta\frac{\partial}{\partial\xi} - \operatorname{cotg}\xi\sin\eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right) + \cos(\Phi_2-\Phi_3)\left(\operatorname{tg}\xi\cos\eta\frac{\partial}{\partial\Phi_2} + \frac{\operatorname{cotg}\xi}{\cos\eta}\frac{\partial}{\partial\Phi_3}\right)\right];$$

$$M' = -\frac{i}{2}\left[\cos(\Phi_2-\Phi_3)\left(\cos\eta\frac{\partial}{\partial\xi} - \operatorname{cotg}\xi\sin\eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right) + \sin(\Phi_2-\Phi_3)\left(\operatorname{tg}\xi\cos\eta\frac{\partial}{\partial\Phi_2} + \frac{\operatorname{cotg}\xi}{\cos\eta}\frac{\partial}{\partial\Phi_3}\right)\right];$$

$$N = -\frac{i}{2}\left[-\sin(\Phi_2-\Phi_4)\left(\sin\eta\frac{\partial}{\partial\xi} + \operatorname{cotg}\xi\cos\eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right) + \cos(\Phi_2-\Phi_4)\left(\operatorname{tg}\xi\sin\eta\frac{\partial}{\partial\Phi_2} + \frac{\operatorname{cotg}\xi}{\sin\eta}\frac{\partial}{\partial\Phi_4}\right)\right];$$

$$N' = -\frac{i}{2}\left[\cos(\Phi_2-\Phi_4)\left(\sin\eta\frac{\partial}{\partial\xi} + \operatorname{cotg}\xi\cos\eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right) + \sin(\Phi_2-\Phi_4)\left(\operatorname{tg}\xi\sin\eta\frac{\partial}{\partial\Phi_2} + \frac{\operatorname{cotg}\xi}{\sin\eta}\frac{\partial}{\partial\Phi_4}\right)\right].$$

Ces opérateurs sont tels que : $E_{\pm 1} = (L_1 \pm i L_2)/2\sqrt{6}$, $E_{\pm 2} = (M \pm iM')/2\sqrt{6}$, $E_{\pm 3} = (N \pm iN')/2\sqrt{6}$; $H_1 = -L_3/4\sqrt{3}$, $H_2 = -X/12$. On forme de même les opérateurs P, P′; Q, Q′; R, R′; Y, tels que : $E_{\pm 4} = (P \pm iP')/2\sqrt{6}$, $E_{\pm 5} = (Q \pm iQ')/2\sqrt{6}$, $E_{\pm 6} = (R \pm iR')/2\sqrt{6}$; $H_3 = -Y/8$,

$$P = -\frac{i}{2}\left[-\sin(\Phi_1-\Phi_2)\left(\cos\xi\frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{cotg}\theta\sin\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\right) + \cos(\Phi_1-\Phi_2)\left(\operatorname{tg}\theta\cos\xi\frac{\partial}{\partial\Phi_1} + \frac{\operatorname{cotg}\theta}{\cos\xi}\frac{\partial}{\partial\Phi_2}\right)\right];$$

$$P' = -\frac{i}{2}\left[\cos(\Phi_1-\Phi_2)\left(\cos\xi\frac{\partial}{\partial\theta} - \operatorname{cotg}\theta\sin\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\right) + \sin(\Phi_1-\Phi_2)\left(\operatorname{tg}\theta\cos\xi\frac{\partial}{\partial\Phi_1} + \frac{\operatorname{cotg}\theta}{\cos\xi}\frac{\partial}{\partial\Phi_2}\right)\right];$$

$$Q = -\frac{i}{2}\left[-\sin(\Phi_1-\Phi_3)\left(\sin\xi\cos\eta\frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{cotg}\theta\cos\xi\cos\eta\frac{\partial}{\partial\xi} - \frac{\operatorname{cotg}\theta\sin\eta}{\sin\xi}\frac{\partial}{\partial\eta}\right) + \cos(\Phi_1-\Phi_3)\left(\operatorname{tg}\theta\sin\xi\cos\eta\frac{\partial}{\partial\Phi_1} + \frac{\operatorname{cotg}\theta}{\sin\xi\cos\eta}\frac{\partial}{\partial\Phi_3}\right)\right];$$

$$Q' = -\frac{i}{2}\left[\cos(\Phi_1-\Phi_3)\left(\sin\xi\cos\eta\frac{\partial}{\partial\theta} + \operatorname{cotg}\theta\cos\xi\cos\eta\frac{\partial}{\partial\xi} - \frac{\operatorname{cotg}\theta\sin\eta}{\sin\xi}\frac{\partial}{\partial\eta}\right) + \sin(\Phi_1-\Phi_3)\left(\operatorname{tg}\theta\sin\xi\cos\eta\frac{\partial}{\partial\Phi_1} + \frac{\operatorname{cotg}\theta}{\sin\xi\cos\eta}\frac{\partial}{\partial\Phi_3}\right)\right];$$

$$R = -\frac{i}{2}\Big[-\sin(\Phi_1-\Phi_4)\left(\sin\xi\sin\eta\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot g\theta\cos\xi\sin\eta\frac{\partial}{\partial\xi}+\frac{\cot g\theta\cos\eta}{\sin\xi}\frac{\partial}{\partial\eta}\right)$$
$$+\cos(\Phi_1-\Phi_4)\left(\operatorname{tg}\theta\sin\xi\sin\eta\frac{\partial}{\partial\Phi_1}+\frac{\cot g\theta}{\sin\xi\sin\eta}\frac{\partial}{\partial\Phi_4}\right)\Big];$$

$$R' = -\frac{i}{2}\Big[\cos(\Phi_1-\Phi_4)\left(\sin\xi\sin\eta\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot g\theta\cos\xi\sin\eta\frac{\partial}{\partial\xi}+\frac{\cot g\theta\cos\eta}{\sin\xi}\frac{\partial}{\partial\eta}\right)$$
$$+\sin(\Phi_1-\Phi_4)\left(\operatorname{tg}\theta\sin\xi\sin\eta\frac{\partial}{\partial\Phi_1}+\frac{\cot g\theta}{\sin\xi\sin\eta}\frac{\partial}{\partial\Phi_4}\right)\Big];$$

$$Y = -i\,\frac{-3\dfrac{\partial}{\partial\Phi_1}+\dfrac{\partial}{\partial\Phi_2}+\dfrac{\partial}{\partial\Phi_3}+\dfrac{\partial}{\partial\Phi_4}}{2}.$$

Dans la représentation la plus basse, rapportée au spineur à quatre composantes $X_1=\exp i\Phi_4\sin\theta\sin\xi\sin\eta$, $X_2=\exp i\Phi_3\sin\theta\sin\xi\cos\eta$, $X_3=\exp i\Phi_2\sin\theta\cos\xi$, $X_4=\exp i\Phi_1\cos\theta$, il est facile de vérifier que les quinze opérateurs s'expriment par des combinaisons linéaires des matrices de Dirac ([2]),

$$4L_1=\Gamma_{234}-\Gamma_{23},\qquad 4L_2=\Gamma_{31}-\Gamma_{314},\qquad 4L_3=\Gamma_{124}-\Gamma_{12};$$
$$4M=\Gamma_1+\Gamma_{24},\qquad 4M'=\Gamma_2-\Gamma_{14};\qquad 4N=\Gamma_3+\Gamma_{123},\qquad 4N'=\Gamma_{1234}-\Gamma_{34};$$
$$4X=-2\Gamma_0-\Gamma_{12}-\Gamma_{124};\qquad 4P=\Gamma_{23}+\Gamma_{234},\qquad 4P'=-\Gamma_{31}-\Gamma_{314};$$
$$4Q=\Gamma_{123}-\Gamma_3,\qquad 4Q'=\Gamma_{34}+\Gamma_{34};\qquad 4R=\Gamma_1-\Gamma_{24},$$
$$4R'=-\Gamma_2-\Gamma_{14};\qquad 2Y=\Gamma_{12}+\Gamma_{124}-\Gamma_0.$$

La métrique invariante est donnée par

$$ds^2=d\theta^2+\cos^2\theta\,d\Phi_1^2+\sin^2\theta\,\{d\xi^2+\cos^2\xi\,d\Phi_2^2+\sin^2\xi\,[d\eta^2+\cos^2\eta\,d\Phi_3^2+\sin^2\eta\,d\Phi_4^2]\}$$

[on reconnaît entre [ ] la métrique invariante de SU(2) et entre { } la métrique invariante de SU(3)]. L'opérateur de Laplace-Beltrami $\Delta_M=g^{-1/2}\partial_i(g^{1/2}g^{ij}\partial_j)$ ($g=\text{dét}\,g_{ij}$) vaut

$$\Delta_7=\frac{1}{\sin^5\theta\cos\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin^5\theta\cos\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\cos^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\Phi_1^2}$$
$$+\frac{1}{\sin^2\theta}\Big\{\frac{1}{\sin^3\xi\cos\xi}\frac{\partial}{\partial\xi}\left(\sin^3\xi\cos\xi\frac{\partial}{\partial\xi}\right)+\frac{1}{\cos^2\xi}\frac{\partial}{\partial\Phi_2^2}$$
$$+\frac{1}{\sin^2\xi}\left[\frac{1}{\sin\eta\cos\eta}\frac{\partial}{\partial\eta}\left(\sin\eta\cos\eta\frac{\partial}{\partial\eta}\right)+\frac{1}{\cos^2\eta}\frac{\partial^1}{\partial\Phi_3^2}+\frac{1}{\sin^2\eta}\frac{\partial^2}{\partial\Phi_4^2}\right]\Big\}$$

(on note aussi $\Delta_3\subset\Delta_5\subset\Delta_7$). Les valeurs propres de Δ_7 sont $-q(q+6)$, q entier ([1]). Les fonctions propres sont données par $[\Delta_7+q(q+6)]\,Y=0$, équation dans laquelle les variables se séparent et où la dépendance en ξ, η, Φ_2, Φ_3, Φ_4, est la même que celle du Δ_5 du sous-groupe SU(3) de SU(4) dont on connaît les fonctions harmoniques ([1])

$$Y_{n,p}^{m_2,m_3,m_4}=\frac{e^{i(m_2\Phi_2+m_3\Phi_3+m_4\Phi_4)}}{\sin\xi}\,d^{\frac{1}{2}(p+1)}_{\frac{1}{2}(m_2+n+1),\,\frac{1}{2}(m_2-n-1)}(2\xi)\;d^{\frac{1}{2}n}_{\frac{1}{2}(m_3+m_4),\,\frac{1}{2}(m_3-m_4)}(2\eta),$$

on pose alors

$$Y_{n,p,q}^{m_1,m_2,m_3,m_4}=\Theta(\theta)\,e^{im_1\Phi_1}\qquad Y_{n,p}^{m_2,m_3,m_4},$$

Θ vérifie

$$\frac{1}{\sin^5\theta\cos\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin^5\theta\cos\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\left[q(q+6)-\frac{m_1^2}{\cos^2\theta}-\frac{p(p+4)}{\sin^2\theta}\right]\Theta=0.$$

Par le changement $\Theta=\Theta_1/\sin\theta$, on obtient

$$\frac{1}{\sin\theta}\left\{\frac{1}{\sin^3\theta\cos\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin^3\theta\cos\theta\frac{d\Theta_1}{d\theta}\right)+\left[(q+1)(q+5)-\frac{m_1^2}{\cos^2\theta}-\frac{(p+1)(p+3)}{\sin^2\theta}\right]\Theta_1\right\}=0.$$

La solution régulière de cette équation différentielle est encore une fonction d. Ces fonctions s'expriment par des polynomes de Jacobi ([4]). Finalement

$$Y_{n,p,q}^{m_1,m_2,m_3,m_4}=\frac{e^{i(m_1\Phi_1+m_2\Phi_2+m_3\Phi_3+m_4\Phi_4)}}{\sin\theta\sin\xi}d^{\frac{1}{2}(q+2)}_{\frac{1}{2}(m_1+p+2),\frac{1}{2}(m_1-p-2)}(2\theta)\times d^{\frac{1}{2}(p+1)}_{\frac{1}{2}(m_2+n+1),\frac{1}{2}m_2-n-1)}(2\xi)\,d^{\frac{1}{2}n}_{\frac{1}{2}(m_3+m_4),\frac{1}{2}(m_3-m_4)}(2\eta).$$

(*) Séance du 26 juillet 1965.

([1]) M. A. B. BÉG et H. RUEGG, *J. Math. Phys.*, 6, n° 5, 1956, p. 677.

([2]) $0\leq\Phi_i\leq 2\pi$, $0\leq\theta\leq\pi/2$, $0\leq\xi\leq\pi/2$, $0\leq\eta\leq\pi/2$.

([3]) L. DE BROGLIE, *La théorie des particules de spin 1/2*, Gauthier-Villars, Paris, 1952, p. 76.

([4]) A. R. EDMONDS, *Angular momentum in quantum mechanics*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1957.

(*Institut Henri Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Les premières approximations de la théorie cinétique pour un plasma instable.* Note (*) de M. **Gerhard Diener**, présentée par M. Louis de Broglie.

On discute les premières approximations d'une théorie cinétique pour un plasma homogène et instable, obtenue antérieurement [1] en généralisant la méthode de Bogolioubov.

Dans une Note précédente [1], nous avons proposé un formalisme décrivant le comportement cinétique d'un plasma homogène avec des oscillations incohérentes faiblement amplifiées ou amorties. Il était basé sur une généralisation de l'hypothèse adiabatique et un développement de la hiérarchie suivant le petit paramètre $\alpha = 1/nl_D^3$.

Nous nous proposons ici de discuter les divers ordres d'approximation des équations obtenues en [1]. Dans l'ordre zéro, on obtient

$$g_2^0 = 0, \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_0 \equiv A_0 = 0, \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_0 = B_0 = 0 \tag{1}$$

comme l'exige l'hypothèse adiabatique. Pour le prochain ordre, on trouve

$$\left\{\begin{aligned} & g_2^1 = \tilde{g}_2 + \delta g_2^1, \qquad \delta g_2^1(k) = \sum_n F_{kn}^0(1)\, F_{kn}^{0*}(2)\, V(nk), \\ & F_{kn}^0 = \frac{ink\Phi(k)}{i(k.v - \omega_n) + \delta}\cdot\frac{\partial F_0}{\partial v}; \end{aligned}\right. \tag{2}$$

$$A_1 = L(F) + \sum_n \int dk\,\alpha V(nk)\, ink\Phi\cdot\frac{\partial}{\partial v} F_{kn}^0, \qquad \delta = +0. \tag{3}$$

$L(F) = -O\,\tilde{g}_2$ représente l'équation de Lenard et Balescu [2]. Le second terme est analogue à l'expression obtenue dans la théorie quasi linéaire [3] pour les oscillations cohérentes.

En raison de (1), les équations pour les g_w^i prennent la forme

$$\sum_n^{1,w} T_0(n)\, g_w^i = Q_w^i \tag{4}$$

dont les solutions sont données par

$$\begin{aligned} g_w^i = {} & \left(\frac{1}{2\pi i}\right)^{w-1} \int_{-i\infty+\delta}^{i\infty+\delta} ds_1 \ldots ds_{w-1}\, P(1 s_1) \ldots P(w-1, s_{w-1}) \\ & \times P(w, w\delta - s_1 - \ldots - s_{w-1})\, Q_w^i, \end{aligned} \tag{5}$$

Q_w^i étant un terme inhomogène de l'équation (4).

Pour B_1 on obtient

$$\begin{aligned} B_1 = {} & -RR[T_1(1) + T_1(2)]\,\delta g_2^1 - RR[(O(13) + O(23))\, g_3^2 - W g_2^1] \\ & + (\mathcal{D}_1 RR)\, g_2^1 - \mathcal{D}_1 V_0[F], \end{aligned} \tag{6}$$

où g_3^2 est déterminé par (5) avec

(7) $$Q_3^2 = -\sum_n O(n4) \sum_{\text{comb.}} g_2^1(\ldots n)\, g_2^1(\ldots 4) + \sum_{k,l} W(kl)\, F(k)\, g_2^1(\ldots l).$$

Le premier terme dans (6) donne $2\gamma V/\alpha + O(a)$ en vertu des équations (2) et (4) de ([1]). Il décrit donc l'amortissement (ou l'amplification) de Landau. La partie de g_3^2 due au premier terme de Q_3^2 donne dans B_1 une contribution analogue au rayonnement calculé par Dupree ([4]) pour le cas des ondes transversales. Elles contient les processus physiques suivants : chocs de deux ondes $(\delta g_2^1, \delta g_2^1)$, diffusion des ondes δg_2^1 par les fluctuations $\tilde{g}^2$ et la création d'ondes par l'interaction de deux fluctuations $(\tilde{g}_2\, \tilde{g}_2)$. Enfin, avec la forme explicite de $\mathcal{O}R$,

(8) $$\left\{\begin{aligned} &\mathcal{O}R_n = -i(\mathcal{O}\omega_n)\frac{1}{\varepsilon_0'}\left[\int \frac{dv}{i(k.v-\omega_n)^2} + \frac{1}{2}\frac{\varepsilon_0''}{\varepsilon_0'}\int \frac{dv}{i(k.v-\omega_n)+\delta}\right], \\ &\varepsilon_0' = \left.\frac{d\varepsilon_0}{ds}\right|_{s=-i\omega_n}, \qquad \varepsilon_0'' = \left.\frac{d^2\varepsilon_0}{ds^2}\right|_{s=-i\omega_n}; \end{aligned}\right.$$

on obtient $(\mathcal{O}_1 RR^*)\,\delta g_2^1 = 0$. Par conséquent, les deux derniers termes de (6) peuvent s'écrire $-RR\,\mathcal{O}_1\,\tilde{g}_2$.

Afin d'obtenir $A_2 = -O\,g_2^2$, il faut calculer g_2^2 à l'aide de (5) avec

(9) $$Q_2^2 = -\mathcal{O}_1 g_2^1 - (T_1(1) + T_1(2))\,\delta g_2^1 - (O(13) + O(23))\,g_3^2 + W g_2^1.$$

On constate une correspondance étroite de cette expression avec les différents termes de B_1. Le deuxième terme de Q_2^2 avec la partie

$$\sum_n V_n F_{kn}^0(1)\, F_{kn}^{0*}(2)\, R_n R_n (T_1 + T_1)\,\delta g_2^1$$

du premier terme nous donne la contribution suivante pour $g_2^2(k)$:

$$\sum_n \left[\frac{ink\Phi}{i(k.v-\omega_n)+\delta}\cdot\frac{\partial\varphi}{\partial v} + \frac{\gamma_n}{\alpha(k.v-\omega_n)^2}\cdot\frac{\partial F}{\partial v}\right] F_{kn}^{0*}(2)\, V_n + \begin{pmatrix} 1 \leftrightarrow 2 \\ k \to -k \end{pmatrix} + O(\alpha).$$

En ajoutant cette expression à δg_2^1 de (2), on obtient

$$\sum F_{kn}(1)\, F_{kn}^*(2)\, V(nk) + O(\alpha^2), \qquad F_{kn} = \frac{ink\Phi}{s_n + ik.v}\cdot\frac{\partial F}{\partial v}.$$

Si l'on s'arrête à cet ordre de développement, on peut remplacer tous les F_0 figurant encore dans A_2 et B_1 par F et obtenir ainsi un système d'équations complet pour F et les V

(10) $$\frac{\partial F}{\partial t} = \alpha A_1(FV) + \alpha^2 A_2(FV), \qquad \frac{\partial V}{\partial t} = \alpha B_1(FV).$$

Comme l'hypothèse adiabatique donne une solution spéciale mais exacte de la hiérarchie, les lois de conservation (nombre de particules, impulsion,

énergie) sont satisfaites dans chaque ordre séparément. Elles prennent la forme

$$(11)\qquad \left\{\begin{array}{l} \int dv A_i = 0, \qquad \int dv . v A_i = 0, \qquad nm \int dv \frac{v^2}{2} A_i + \mathcal{D}_{i'} E_{\rm pot}^{i-i'} = 0, \\ E_{\rm pot}^{i-i'} = \frac{n^2}{2} \int dkm\, \Phi(k) \int dv_1\, dv_2 g_2^i (v_1 v_2 k). \end{array}\right.$$

Pour $i = 1,2$ la conservation de l'énergie devient

$$(12)\qquad \mathcal{D}_0 nm \int dv \frac{v^2}{2} F = 0, \qquad \mathcal{D}_1 \left[nm \int dv \frac{v^2}{2} F + \frac{n^2}{2} \sum_n \int dkm\, \Phi(k)\, V(nk) \right] = 0.$$

On pourrait étendre facilement la présente méthode établie pour l'interaction coulombienne, au cas d'un plasma avec un champ électromagnétique ainsi qu'au cas d'un champ magnétique extérieur, en adoptant le formalisme développé par Dupree [(4), (5)].

On vérifie que l'hypothèse adiabatique généralisée nous donne des résultats analogues au traitement de Frieman et Rutherford (6) à plusieurs échelles de temps. L'accord avec ce travail n'est incomplet qu'en raison d'un choix différent du paramètre de développement.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) G. DIENER, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1204.
(2) A. LENARD, *Ann. Phys.*, 10, 1960, p. 390; B. BALESCU, *Phys. Fluids*, 3, 1960, p. 52.
(3) W. E. DRUMMOND et D. PINES, *Fus. Nucl.*, suppl., 3, 1962, p. 1049; A. VEDENOV, E. VELIKHOV et A. SAGDEEV, *Fus. Nucl.*, suppl., 2, 1962, p. 465.
(4) TH. DUPREE, *Phys. Fluids*, 7, 1964, p. 923.
(5) TH. DUPREE, *Phys. Fluids*, 6, 1963, p. 1714.
(6) E. FRIEMAN et P. RUTHERFORD, *Ann. Physics*, 28, 1964, p. 134.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Étude de la réabsorption des raies* L_β *et* H_α *dans une décharge pulsée dans l'hydrogène.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Schwob** et **Claude Breton**, transmise par M. Francis Perrin.

On étudie théoriquement le rapport R_M des coefficients moyens de transmission des raies L_β et H_α au voisinage de leur maximum d'intensité, en fonction de la densité atomique initiale N et de la température électronique T_e. Les résultats obtenus sont comparés aux mesures faites sur une décharge toroïdale pulsée (T. A. 2000). On note que la mesure du rapport R_M et du temps de passage par le maximum d'intensité des raies permet une évaluation de N et T_e.

On considère une décharge pulsée dans un gaz d'hydrogène moléculaire conduisant à un plasma totalement ionisé, supposé homogène et parfaitement confiné. Dans une note précédente [1] l'ionisation a été décrite à l'aide d'un modèle tenant compte des phénomènes de dissociation des molécules et de la réabsorption des raies. On a obtenu ainsi un système d'équations différentielles permettant de calculer la densité des différentes particules et la population des niveaux atomiques au cours des phénomènes transitoires. Les paramètres du système sont le diamètre D du plasma, la température T_H des atomes, le degré d'ionisation à l'origine x_0 au moment de l'amorçage de la décharge principale, la densité initiale N des atomes (liés) et la température électronique T_e qui sera supposée constante pendant la phase d'ionisation. Le système d'équations a été résolu numériquement pour différentes valeurs des paramètres, avec un modèle atomique à cinq niveaux.

Nous étudierons ici, à partir de ces résultats, les variations avec N et T_e du rapport des coefficients moyens de transmission le long d'un diamètre des raies L_β et H_α. Nous nous plaçons au moment t_M où l'intensité des raies est maximale. En fait, les deux raies atteignent un maximum d'intensité à des temps t_{L_β} et t_{H_α} un peu différents et l'on prend $t_M = (1/2)(t_{L_\beta} + t_{H_\alpha})$. Expérimentalement, le rapport des coefficients moyens de transmission R_M se déduit de la mesure des intensités des raies L_β et H_α.

L'intensité I_{ji} d'une raie, observée normalement à la surface du plasma, d'après [2] et avec les mêmes notations s'écrit :

$$I_{ji} = F_{ji} A_{ji} h\nu_{ji} N u_j D P_{ij}. \tag{1}$$

Le produit Nu_j est le nombre d'atomes sur le niveau j par centimètre cube. Le facteur F_{ji} est le produit d'un coefficient géométrique par le facteur de transmission du spectrographe et le rendement du récepteur photoélectrique. Le coefficient moyen de transmission P_{ij} s'exprime en fonction de l'épaisseur optique τ_{ij} du plasma suivant un diamètre [2] :

$$P_{ij} = \frac{1}{\tau_{ij}\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(1 - e^{-\tau_{ij} e^{-y^2}}\right) dy, \tag{2}$$

avec

$$\tau_{ij} = \frac{2\sqrt{\text{Log}\,2}}{\sqrt{\pi}} \, \frac{\pi e_0^2}{mc} \, \frac{\text{D} \text{N} u_i f_{ij}}{\Delta \nu_{\text{D}}}.$$

Le rapport d'intensité des raies L_β et H_α est donc égal à une constante K près, au rapport des coefficients moyens de transmission :

$$(3) \qquad \frac{I_{31}}{I_{32}} = \frac{F_{31} A_{31} \nu_{31}}{F_{32} A_{32} \nu_{32}} \, \frac{P_{13}}{P_{23}} = K \, \frac{P_{13}}{P_{23}}.$$

Étude théorique du rapport R_M. — La résolution numérique du système d'équations différentielles fournit les valeurs des coefficients P_{13} et P_{23} au temps t_M. La figure 1 présente la fonction $P_M(N)$ à température électronique constante, pour les deux raies. Sur la figure 2 on a tracé les courbes $R_M(N)$ pour quatre valeurs de T_e. On a choisi pour les autres

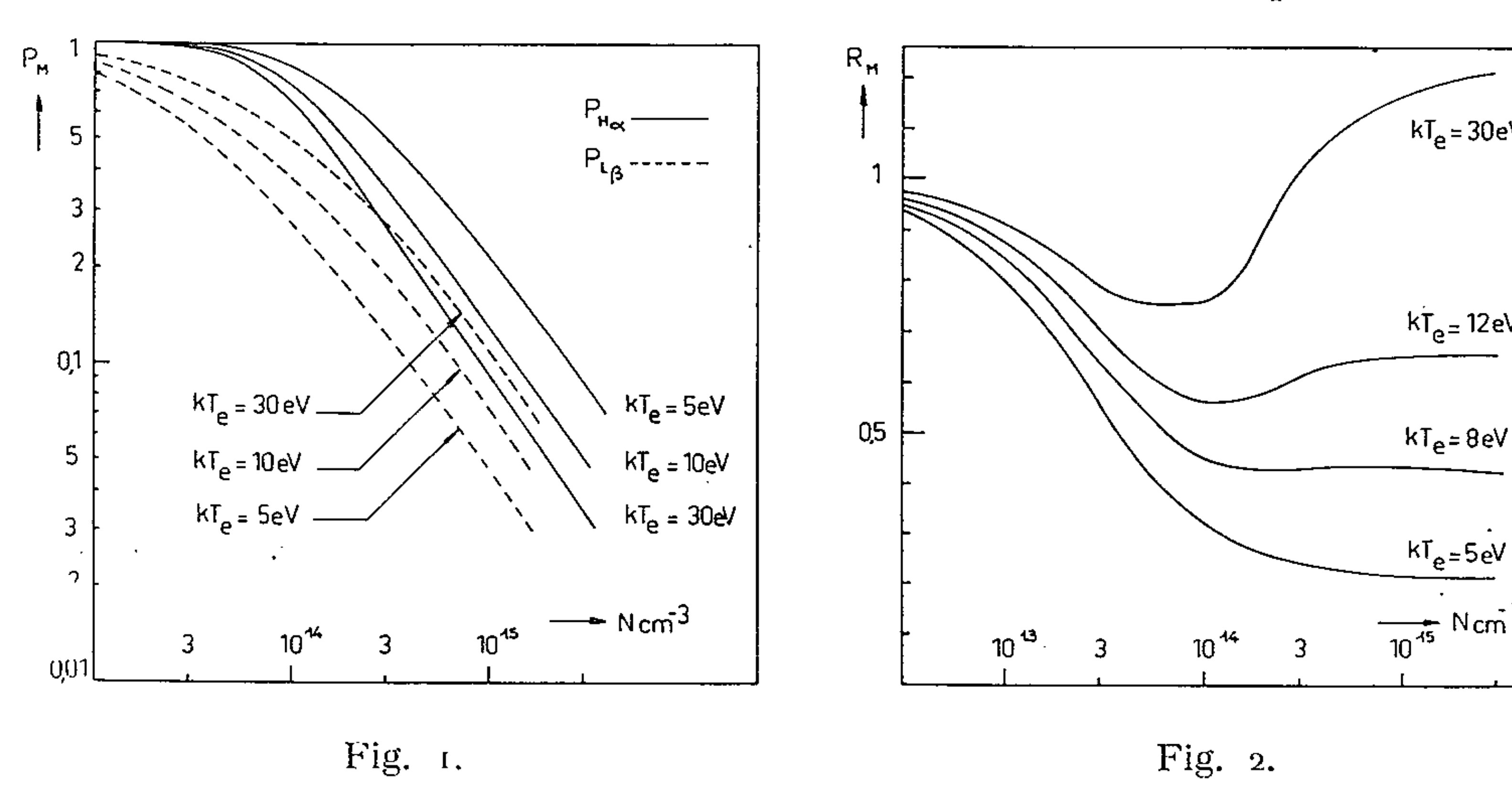


Fig. 1. Fig. 2.

paramètres du système les valeurs expérimentales d'une décharge toroïdale pulsée décrite par ailleurs (T. A. 2000) ([3]) : $D = 24$ cm, $kT_H = 1{,}5$ eV et $x_0 = 10^{-2}$. On constate que la transmission de la raie H_α, pratiquement totale pour $N = 10^{13}$ atomes/cm^3, diminue ensuite très rapidement quand la densité croît; cet effet s'accentue pour les valeurs élevées de T_e, alors que la transmission de la raie L_β, au contraire, augmente avec la température. Ainsi au cours de la phase transitoire d'ionisation, la raie H_α peut se trouver plus fortement réabsorbée que la raie de résonance L_β. Ce phénomène s'interprète en considérant l'effet de la densité et de la température électronique sur la population des niveaux absorbants des deux raies. En effet, la réabsorption de la première transition résonnante L_α très importante à forte densité, favorise la population du premier niveau excité aux dépens du niveau fondamental. D'autre part, l'excitation des atomes sur les niveaux supérieurs par chocs d'électrons croît avec la température, tandis que la formation transitoire de l'ion H_2^-, importante pour les valeurs élevées de T_e, conduit à une densité plus faible des

atomes dans l'état fondamental. La figure 3 montre un réseau de courbes représentant la relation théorique entre la température électronique et le densité initiale pour une valeur donnée de R_M. Sur cette même figure, on donne la courbe $T_e(N)$ dans T. A. 2000, déduite de la mesure du temps t_{H_3} pour différentes pressions de remplissage du tore [1]. A partir

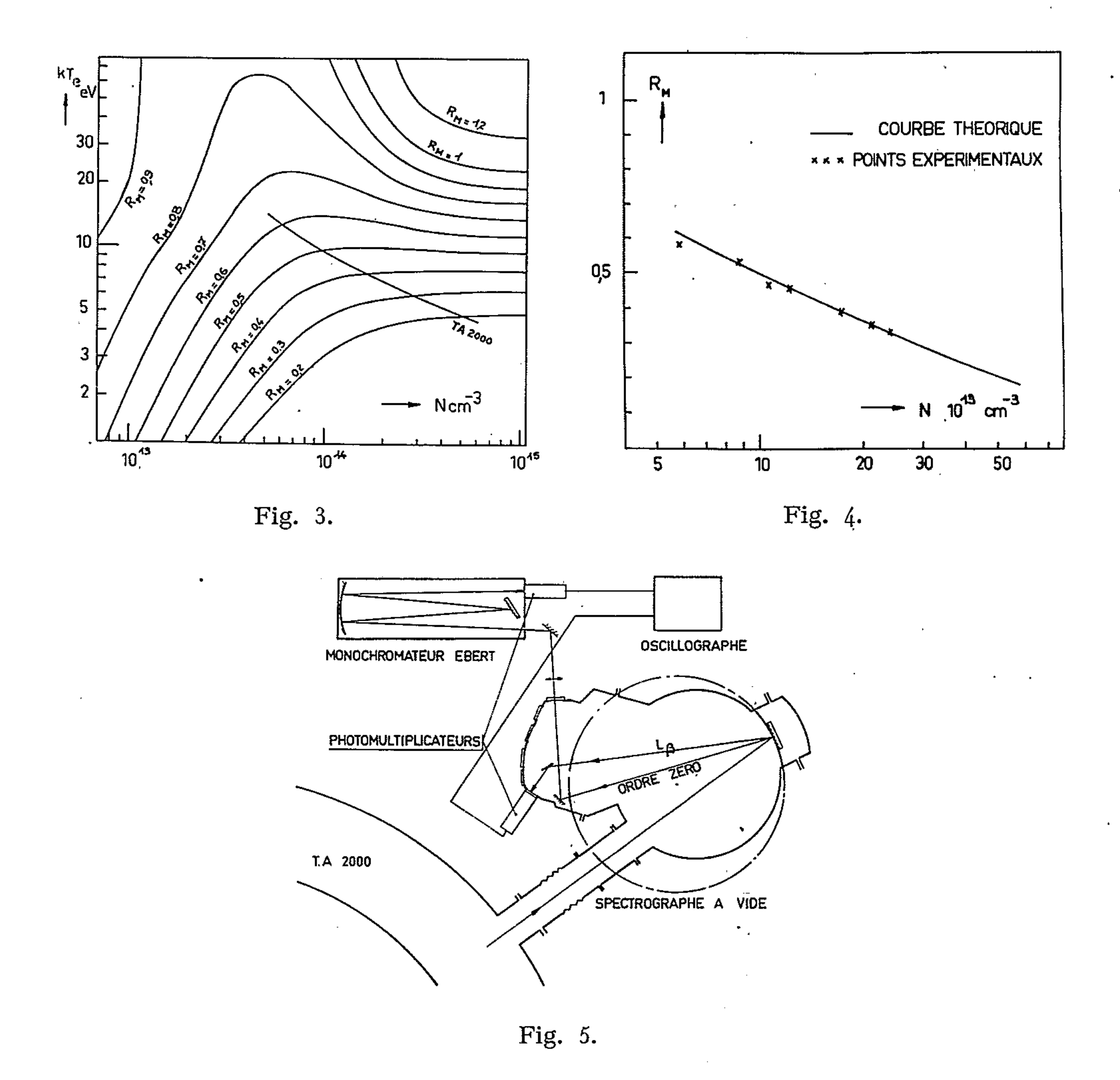


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

des points d'intersection de cette courbe avec le réseau de courbes $T_e(N)$ à R_M constant, on a tracé sur la figure 4, la courbe théorique $R_M(N)$ dans T. A. 2000.

Mesure expérimentale de R_M. — Les raies H_α 6 562 Å et L_β 1025 Å ont été observées respectivement à l'aide d'un monochromateur du type Ébert et d'un spectrographe sous vide, à réseau concave fonctionnant en incidence normale, équipé de récepteurs photoélectriques [4]. Pour obtenir une meilleure précision dans la comparaison de ces raies, il convient d'observer, avec les deux appareils, la même région du plasma. Dans le montage réalisé (*fig.* 5), le monochromateur observe le spectre visible de

l'ordre zéro du spectrographe sous vide. Nous avons déterminé, dans une première étape, la constante K de la relation (3), en mesurant le rapport I_{31}/I_{32} pour des décharges dans l'hélium avec quelques pour-cent d'hydrogène; ce rapport est alors voisin de sa valeur limite correspondant à des coefficients de transmission égaux à l'unité. Une telle méthode a été utilisée pour l'étalonnage des spectrographes dans l'ultraviolet lointain [(5), (6)]. Nous avons mesuré ensuite, au cours de décharges dans l'hydrogène pur, le rapport I_{31}/I_{32} au temps t_M, pour différentes pressions de remplissage du tore. Les valeurs correspondantes de R_M ont été portées sur la figure 4. L'accord avec la théorie est assez bon et ceci est un argument en faveur de la validité du modèle théorique utilisé dans l'étude de l'ionisation. Remarquons que, si la température électronique et la densité atomique initiale sont inconnues, la mesure de R_M et de t_{H_3} permet, en principe, à partir de l'intersection des deux courbes théoriques $T_e(N)_{R_M}$ et $T_e(N)_{t_{H_3}}$, d'évaluer ces deux grandeurs.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) C. Breton et J. L. Schwob, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1211.

(2) C. Breton et J. L. Schwob, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 461.

(3) C. Etiévant et coll., *Proceedings of the 4th Int. Conf. on Ionization Phenomena in Gases*, Uppsala, 1959, North-Holland, Amsterdam, 1960.

(4) J. Romand et B. Vodar, *Revue d'Optique*, 37, 1958, p. 329.

(5) W. G. Griffin et R. W. P. Mc Whirter, *Proc. Conf. on Optical Instruments*, Chapman and Hall, Londres, 1961.

(6) E. Hinnov et F. W. Hofmann, *J. Opt. Soc. Amer.*, 53, 1963, p. 1259.

(J.-L. S. : *Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise*
et *Groupe de Recherches de l'Association EURATOM-C. E. A. sur la Fusion, Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Étude des régimes oscillatoires d'une machine à plasma de césium.* Note (*) de MM. **Marceau Felden**, **Robert Haug** et **Claude Patou**, présentée par M. Francis Perrin.

Les auteurs exposent quelques résultats obtenus avec une machine à plasma de césium par ionisation de contact, à géométrie variable et fonctionnant à basse pression de césium (10^{-6} torr). L'étude expérimentale a porté principalement sur les variations de fréquence et d'amplitude des oscillations en fonction de la température de l'émetteur, de la tension appliquée et de la distance émetteur-collecteur continûment variable.

Conditions expérimentales. — Nous disposons d'une machine à électrodes planes dont la distance émetteur-collecteur peut être modifiée continûment, même en cours de fonctionnement, entre 7 et 20 mm [1].

L'émetteur est en tantale et sa température (T_E) peut être mesurée au pyromètre optique grâce à deux fenêtres en saphir prévues dans le corps principal de l'appareil.

La pression de césium est fixée par la température d'un four externe maintenue inférieure à celle des parois de la machine. Dans les expériences envisagées ici, la pression est restée voisine de 5.10^{-7} torr.

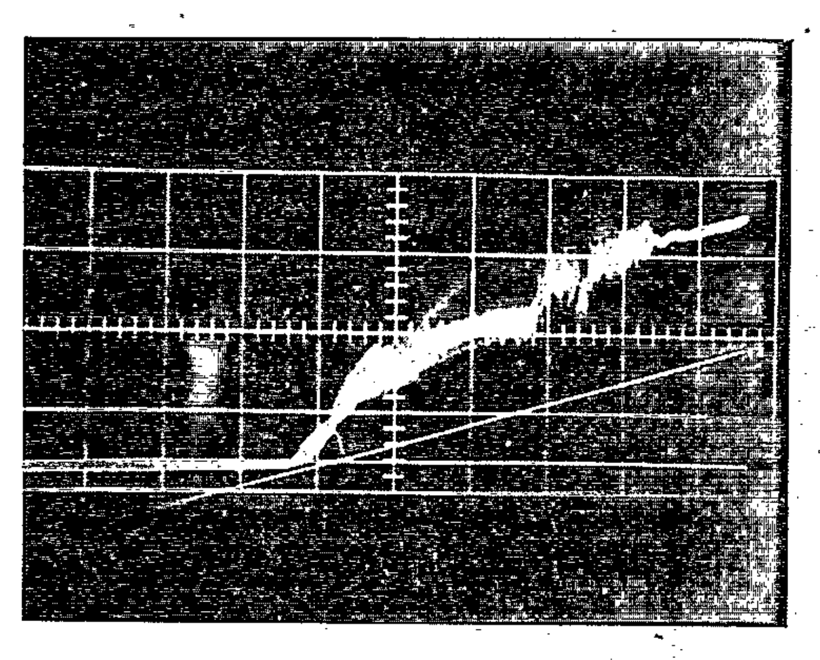


Fig. 1. — Caractéristique courant-tension du collecteur.

La distance émetteur-collecteur (d) est mesurée optiquement grâce à un cathétomètre.

Enfin un générateur extérieur impose une différence de potentiel V continu entre l'émetteur et le collecteur.

Résultats expérimentaux. — On fixe les paramètres sauf un et on analyse son influence sur la fréquence et sur l'amplitude des oscillations créées dans la diode.

Sur la figure 1 représentant un exemple de caractéristiques courant-tension du collecteur, la tension V croissant à partir de — 20 V, les oscillations apparaissent pour V faiblement négative ($\simeq -1$ V). Puis l'amplitude croît avec V et l'oscillation périodique cesse vers + 14 V pour faire

place à une oscillation incohérente qui disparait à + 22 V. La figure 2 montre un type d'oscillations cohérentes pour lesquelles on peut définir une fréquence (ici $f = 11,6$ kHz) et une amplitude crête à crête, la forme de l'onde variant avec les conditions expérimentales.

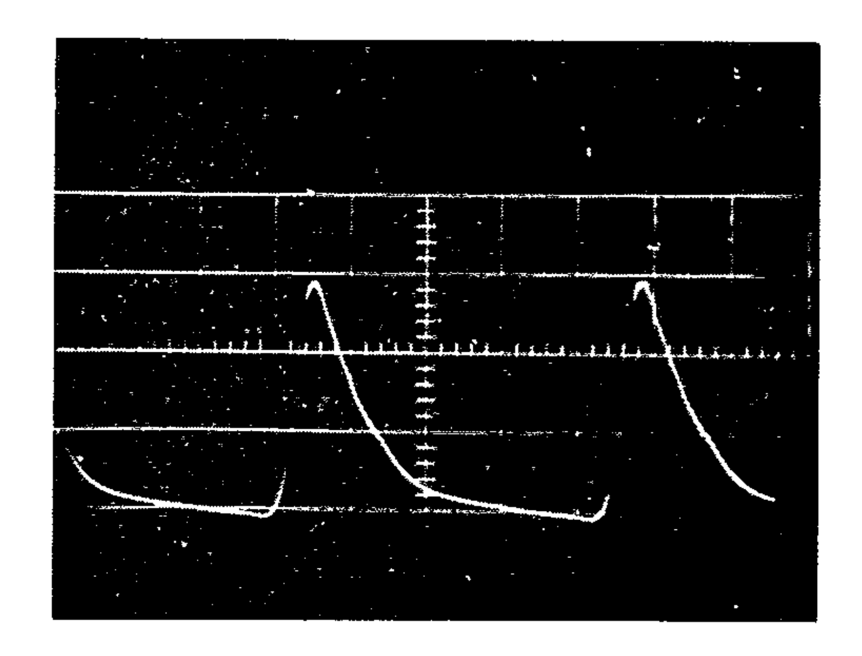


Fig. 2. — Oscillations cohérentes, F = 11,6 kHz.

On constate sur la figure 1 que pour une certaine valeur de $V > 0$, les oscillations cessent. Cette valeur croît avec la distance émetteur-collecteur d. Pour des températures élevées (T_E), cette tension peut atteindre

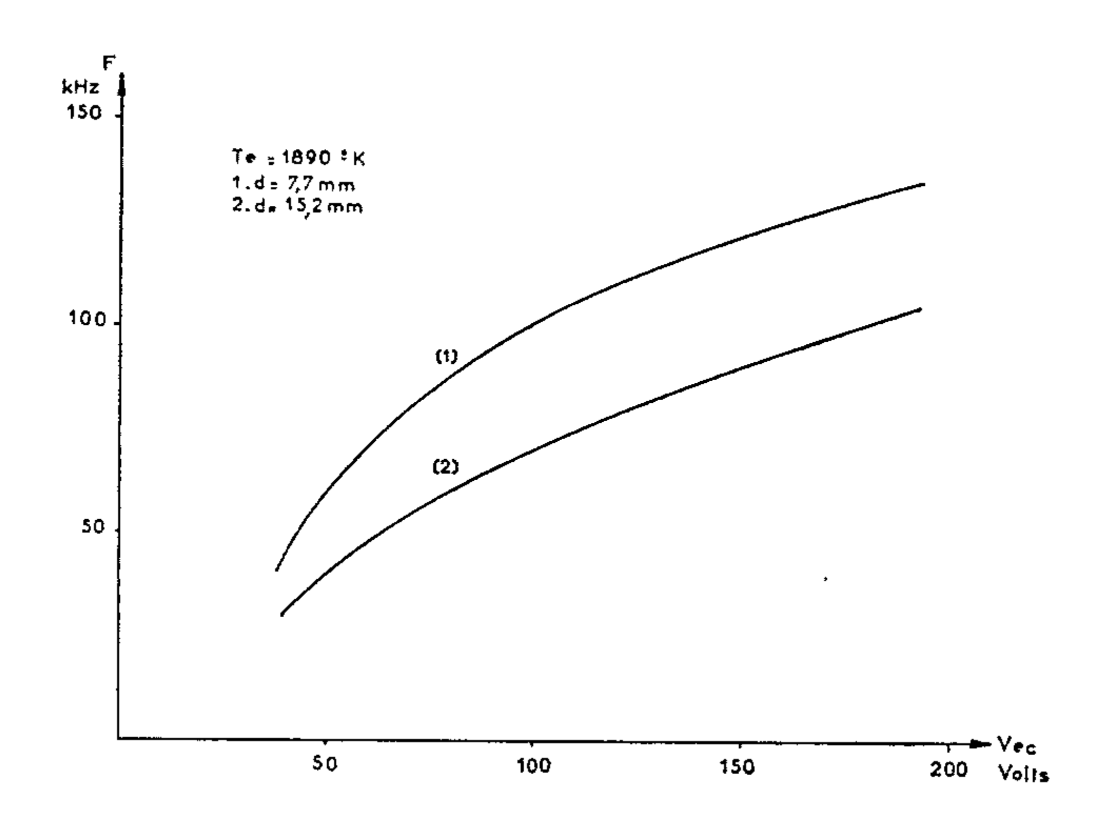


Fig. 3. — Variation de la fréquence en fonction de la tension émetteur-collecteur.

600 V, valeur que nous ne dépassons pas parce que la puissance électrique dissipée sur le collecteur devient très importante.

La figure 3 représente les variations de la fréquence de l'oscillation cohérente en fonction de V. On remarque que comme le prévoit la théorie simplifiée des oscillations de plasma [(2), (3), (4)], la fréquence croît quand d décroît, (ici $d_1 = 7,7$ mm, $d_2 = 15,2$ mm) et que l'influence de d sur la fréquence est d'autant plus grande que T_E est faible.

On a examiné, dans des conditions d'oscillations bien définies, comment cette amplitude dépend de la température de l'émetteur T_E et les résultats sont représentés sur la figure 4. On remarque que si l'on baisse T_E, les oscillations cessent pour une valeur fixe : $T_{EL} = 1790^\circ K$. Ces courbes montrent aussi que l'amplitude croît quand d décroît et cette croissance est d'autant plus rapide que T_E est grande.

Enfin, la figure 5 représente les variations de fréquence en fonction de T_E pour diverses distances émetteur-collecteur. La fréquence des oscillations est d'autant plus grande que la distance d est petite et la température de l'émetteur faible sans cependant tomber au-dessous de T_{EL}. Par contre,

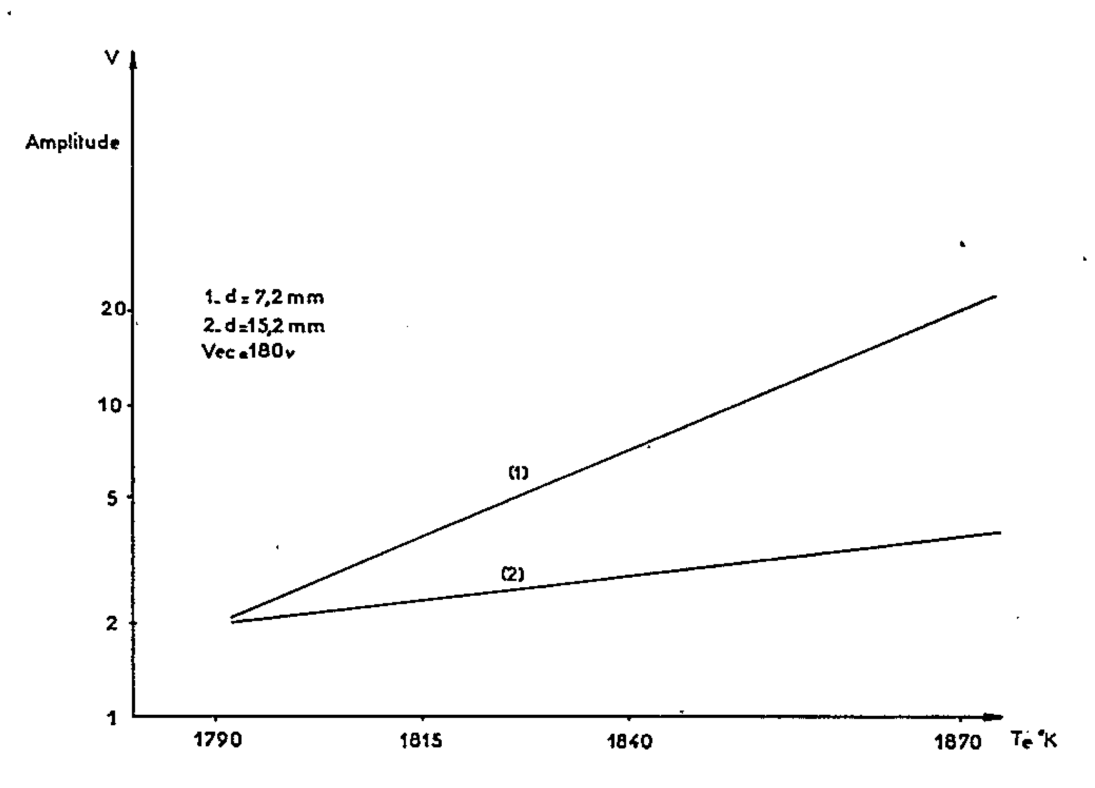


Fig. 4. — Variation de l'amplitude en fonction de la température d'émetteur.

les courbes à distance d variable montrent que la fréquence semble tendre vers une limite située au voisinage de 120 kHz quand la température de l'émetteur croît au-delà de $1900^\circ K$.

Nous avons vérifié que la fréquence des oscillations ne dépend pas de la structure du circuit de charge de la diode.

Conclusion. — Les phénomènes oscillatoires en géométrie plane, infinie et à basse pression (on peut alors négliger les collisions) sont régis par l'équation de Poisson relative à la distribution totale des charges :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\rho(V)}{\varepsilon_0}$$

et par l'équation de Boltzmann appliquée respectivement aux ions et aux électrons :

$$\frac{p}{m}\frac{\partial f}{\partial p} + \frac{e}{\varepsilon_0}\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial t},$$

où $V(x)$ représente le potentiel entre les électrodes, ε_0 la constante diélectrique, ρ la fonction de densité totale des charges, p la quantité de mouvement et f la fonction de distribution des vitesses qu'on considère généralement maxwellienne.

La difficulté provient du fait que ces équations ne sont pas facilement résolues dans le cas général. Une méthode d'étude simple consiste à partir d'un état stationnaire et à le perturber pendant un court intervalle de temps [(3), (5)]. On peut faire des hypothèses sur la distribution du potentiel et en tirer les variations de densité en fonction du temps [(2), (3)] ou relier les oscillations à des variations de configuration des charges d'espaces (4) mais ces théories ne sont pas entièrement satisfaisantes.

En effet, on doit admettre que les particules chargées sont en équilibre thermodynamique avec la surface émettrice et que la distribution des vitesses est maxwellienne dans l'espace interélectrodes, ce qui n'est pas

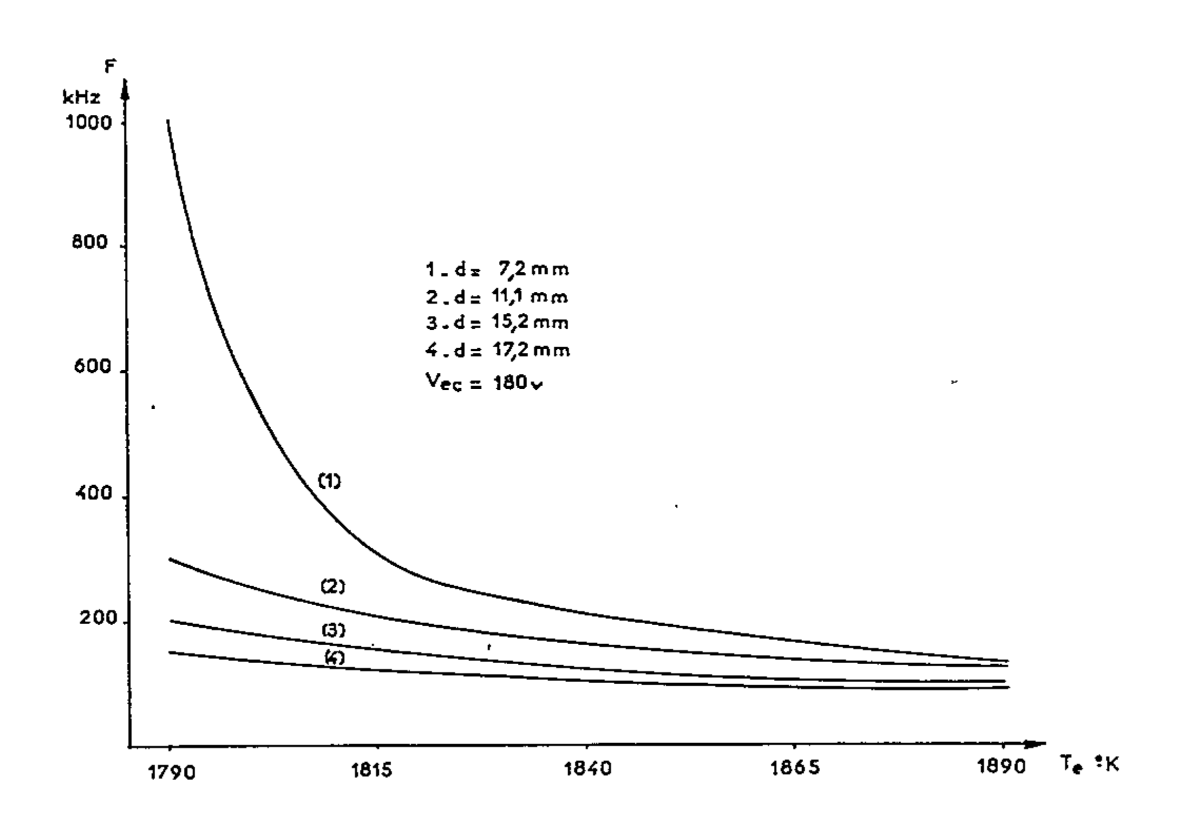


Fig. 5. — Variation de la fréquence en fonction de la température d'émetteur.

toujours exact, en particulier pour les électrons rapides dont la densité est supérieure à celle de Maxwell. De plus il faut faire de nombreuses approximations concernant la répartition de potentiel, ce qui est gênant si l'on attribue les oscillations à des variations de densité des charges en fonction du temps dans ce potentiel. Si l'on suppose que la température de l'émetteur passe de 1800 à 1900° K, le temps de transit devrait être diminué, selon ces théories, d'environ 25 %. Or selon nos expériences, il diminue dans un rapport variant de 2 à 10 ce qui montre que la théorie n'est pas encore suffisante pour expliquer les résultats expérimentaux.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) Description de cette machine en cours de publication.

(2) J. M. Houston et H. F. Webster, *Thermoionic Energy Conversion*, Academic Press, 1962.

(3) W. I. Norris, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 3260.

(4) P. L. Auer, *J. Appl. Phys.*, 31, 1961, p. 2096.

(5) R. G. Mc Intyre, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 2485.

(Laboratoire de Physique théorique et nucléaire,
Faculté des Sciences,
2, *rue de la Citadelle, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)*

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Polarisation de la lumière émise par une vapeur atomique lors d'une décharge haute fréquence.* Note (*) de MM. **Maurice Lombardi** et **Jean-Claude Pebay-Peyroula**, transmise par M. Alfred Kastler.

Des expériences de dépolarisation magnétique montrent qu'un alignement de niveaux atomiques excités peut être produit dans une vapeur atomique par une décharge haute fréquence sans électrodes.

Les expériences de Skinner et Appleyard ([1]) ont montré que la lumière émise par le bombardement d'une vapeur atomique par un pinceau d'électrons lents est polarisée. Un alignement est ainsi créé dans certains niveaux atomiques excités et des expériences de dépolarisation magnétique [([1]), ([2])] de croisement de niveaux ([3]) et de résonance magnétique ([4]) ont ainsi permis l'étude spectroscopique de nombreux niveaux atomiques ([5]).

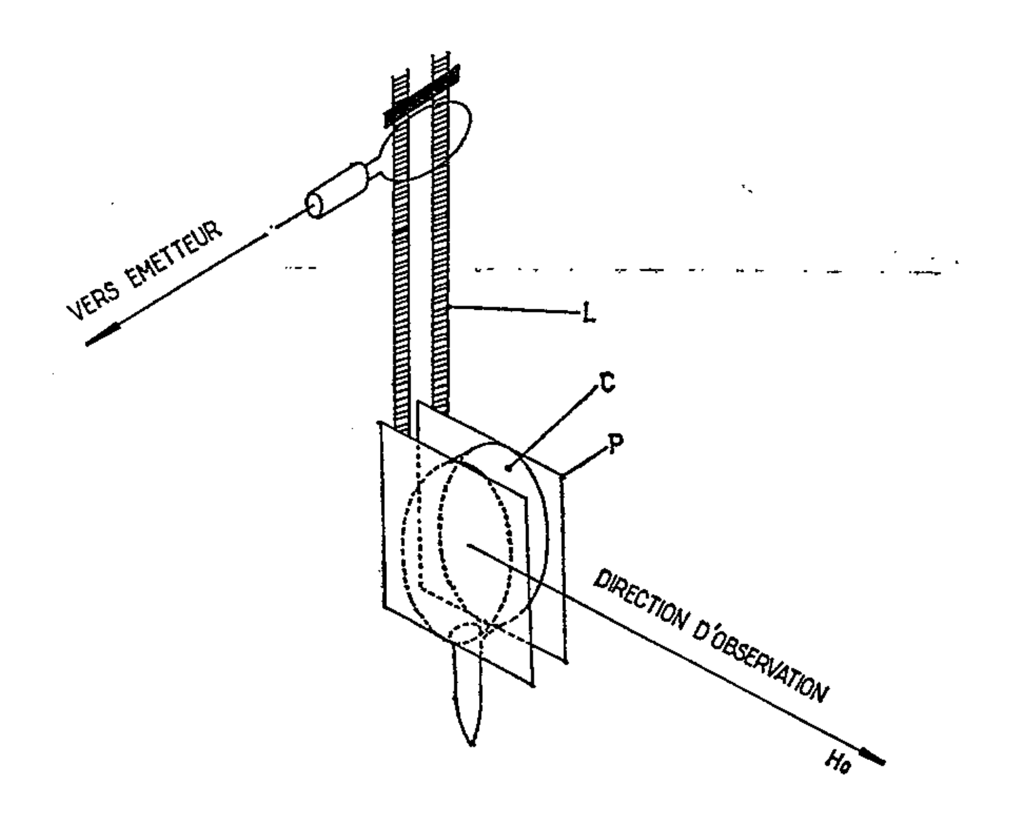


Fig. 1. — Schéma du dispositif expérimental.
La cellule C est placé entre les plaques P du condensateur accordant la ligne oscillante L.

Le but de cette Note est de montrer que des expériences analogues peuvent être réalisées dans une décharge haute fréquence sans électrodes.

Le mouvement alternatif rectiligne des électrons qui déterminera la direction privilégiée du bombardement est produit par le champ oscillant du condensateur plan d'un circuit accordé (*fig.* 1). Trois phénomènes essentiellement peuvent perturber la linéarité du mouvement des électrons :

— les chocs sur la paroi;

— des chocs élastiques trop fréquents sur les atomes de la vapeur;

— des interactions électron-électron et électron-ion.

Il faut donc :

— que l'amplitude des oscillations des électrons soit nettement inférieure aux dimensions de la cellule;

— que le libre parcours moyen des électrons soit au moins de l'ordre de grandeur de l'amplitude d'oscillation;

— que l'intensité de la décharge soit suffisamment faible.

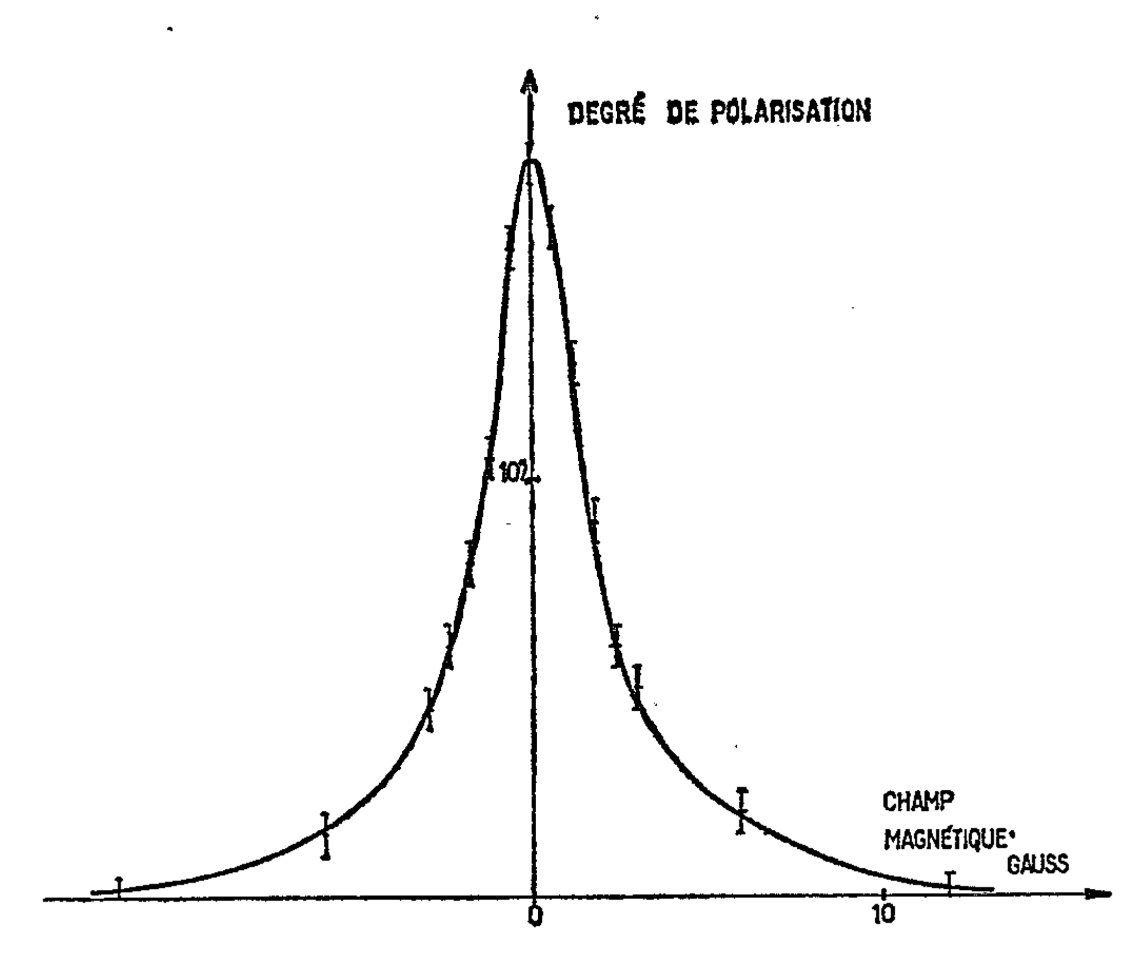


Fig. 2. — Courbe de dépolarisation magnétique.
Hélium 4; pression : 0,01 torr; raie : $4\,{}^1D_2-2\,{}^1P_1$ (4922 Å).

Un calcul simplifié donne pour le terme d'oscillation forcée une amplitude

$$y_0 = \frac{eE}{4\pi^2 m f^2}$$

et une énergie cinétique maximale :

$$V = \frac{1}{2} E y_0.$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs du champ électrique E et de l'amplitude y_0 nécessaires pour obtenir une énergie V = 20 eV pour différentes fréquences d'excitation f :

f (MHz).	E (V/cm).	y_0 (mm).
100	100	4
250	250	1,6
1000	1000	0,4

Nous avons choisi $f = 250$ MHz pour une cellule de 1 cm d'épaisseur. Une pression de 0,1 torr donne un libre parcours moyen de l'ordre du millimètre.

Une mesure directe du taux de polarisation de la lumière émise par la décharge n'est guère praticable, de nombreuses causes de polarisation parasite (réflexions vitreuses, etc.) pouvant intervenir. Nous avons mis en évidence l'alignement dans un niveau excité en réalisant une expérience de dépolarisation magnétique. Le dispositif utilisé est analogue à celui décrit par ailleurs [(2), (5)]. Les principales difficultés expérimentales proviennent en général des instabilités de la décharge. Nous avons remédié partiellement à cet inconvénient en opposant au courant de mesure celui d'un deuxième photomultiplicateur recevant l'ensemble du spectre émis par la cellule.

Une série d'expériences a été réalisée sur les raies suivantes de l'hélium 4 :

$4\,^1D_2 - 2\,^1P_1$	4 922 Å
$5\,^1D_2 - 2\,^1P_1$	4 389 »
$3\,^3P\; - 2\,^3S$	3 888 »

La figure 2 montre une courbe de dépolarisation obtenue.

La largeur augmente avec la pression de la vapeur dans la cellule montrant ainsi que la durée de vie de l'atome excité diminue lorsque la pression augmente. L'hypothèse d'un élargissement dû uniquement aux collisions atome excité-atome normal n'est pas suffisante et l'étude des autres processus de désexcitation est actuellement en cours.

En conclusion, ce procédé d'alignement dans un niveau atomique excité nous paraît généraliser la méthode de bombardement électronique et présenter l'avantage de ne nécessiter ni cathodes, ni électrodes. L'étude de nombreux éléments peut être envisagée.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) SKINNER, *Proc. Roy. Soc.*, A, 112, 1926, p. 642; SKINNER et APPLEYARD, *Ibid*, A, 117, 1927, p. 224.

(2) Mme A. FAURE, Mlle O. NEDELEC et J. C. PEBAY-PEYROULA, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 5088.

(3) J. P. DESCOUBES, B. DECOMPS et J. BROSSEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4005.

(4) H. G. DEHMELT, *Phys. Rev.* 103, 1956, p. 1125; J. C. PEBAY-PEYROULA, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 669 et 721.

(5) J. C. PEBAY-PEYROULA et Mlle O. NEDELEC, *C. R.*, 3e *Conférence internationale d'Électronique quantique*, Dunod, Paris, p. 287.

(*Laboratoire de Physique générale,*
Faculté des Sciences, Place du Doyen-Gosse, Grenoble, Isère.)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Structures hyperfines des niveaux fondamentaux du terbium. Signe et moment quadrupolaire nucléaire du terbium* 159. Note (*) de Mlle **Claire Arnould** et M. **Simon Gerstenkorn**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude des structures hyperfines des trois premiers niveaux $^8G_{13/2}$, $^8G_{15/2}$ et $^8G_{11/2}$ de la configuration $f^8\,ds^2$ de Tb I, à l'aide du spectromètre Fabry-Pérot photoélectrique et la connaissance des fonctions d'onde de ces niveaux déduits de la classification du spectre d'arc effectuée par P. F. A. Klinkenberg nous a permis, en utilisant la valeur du moment magnétique donnée par Bleaney, de déterminer les valeurs $\langle a_0^3/r^3\rangle_{4f}$ et $\langle a_0^3/r^3\rangle_{5d}$ trouvées respectivement égales à 8,30 ± 0,08 et 2,82 ± 0,4. La valeur calculée du moment quadrupolaire par cette méthode est trouvée égale à 1,26 ± 0,12 barn.

1. L'étude de la raie $\lambda = 4\,338$ Å de Tb I ($4f^9 6s6p - 4f^9 6s^2\,{}^6H_{15/2}$) [1] à l'aide du spectromètre photoélectrique Fabry-Pérot a montré que cette raie en apparence simple, est en réalité accompagnée de faibles satellites, indiquant par là que le niveau $^6H_{15/2}$ possède une structure hyperfine relativement large qu'on peut estimer à 500 millikeysers (mK) environ.

B. R. Judd a depuis établi [2] d'une façon générale, que des raies intenses dues aux transitions du type $f^n s^2 - f^n sp$ (avec $n < 14$) peuvent se présenter, en couplage LS, sous l'aspect d'une raie simple; les niveaux de départ et d'arrivée ayant dans ce cas une structure hyperfine équivalente : la présence d'un électron célibataire s dans les configurations du type $f^n sp$ n'entraîne pas obligatoirement une structure hyperfine très grande.

Le même problème se pose donc pour les configurations du type $f^{n-1}\,ds^2$ et $f^{n-1}\,dsp$. Dans le cas du terbium les configurations $f^9 s^2$ et $f^8\,ds^2$ sont toutes les deux très profondes et, grâce, d'une part au travail de P. F. A. Klinkenberg déjà publié [3] et, d'autre part, aux nouveaux résultats que nous a communiqués le Docteur Klinkenberg, nous connaissons maintenant une vingtaine de niveaux appartenant à la configuration $f^8\,ds^2$ de Tb I [4].

A partir de ces données, nous avons établi les fonctions d'onde des niveaux fondamentaux de la configuration $f^8\,ds^2$. Il devient alors possible, connaissant les structures hyperfines de ces niveaux et la valeur du moment magnétique [7] d'évaluer les paramètres. $\langle a_0^3/r^3\rangle_{4f}\langle a_0^3/r^3\rangle_{5d}$ et le moment quadrupolaire Q de ^{159}Tb.

2. *Fonctions d'onde des niveaux profonds de $f^8\,ds^2$.* — L'étude a été faite pour les 57 niveaux provenant du terme parent ^7F de la configuration f^8 [8].

Dans le tableau I sont indiqués les résultats obtenus pour les quatre niveaux les plus profonds, en ajustant les paramètres à l'aide des 19 niveaux expérimentalement connus [4], et qui sont situés entre 0 et 7 900 cm^{-1}.

L'écart quadratique moyen obtenu est 76 cm^{-1} et les valeurs des paramètres ainsi déterminées :

$$F_2 = 144 \text{ cm}^{-1}, \quad F_4 = 14,10 \text{ cm}^{-1};$$
$$G_1 = 180 \text{ cm}^{-1}, \quad G_3 = 17,49 \text{ cm}^{-1}, \quad G_5 = 2,93 \text{ cm}^{-1};$$
$$\zeta = 876 \text{ cm}^{-1}.$$

Les valeurs de g données sont celles publiées par Bender, Penselin et Schlupmann ([5]). Les valeurs de g calculées diffèrent de moins de 1 % avec ces valeurs expérimentales.

Les fonctions d'onde ont été calculées en couplage LS et l'on a indiqué les amplitudes des différentes composantes dans le tableau II.

TABLEAU I.

Niveaux calculés.		Niveaux expérimentaux.		g_{cal}.	g_{exp}.	g_{LS}.
0	13/2	0	13/2	1,476	1,467	1,456
172	15/2	176	15/2	1,461	1,455	1,467
139	11/2	224	11/2	1,529	1,517	1,441
961	9/2	1085	9/2	1,554	1,537	1,414

TABLEAU II.

Niveaux d'expérience ([3]).		Fonctions d'onde.								
		^{6}D.	^{6}F.	^{6}G.	^{6}H.	^{8}P.	^{8}D.	^{8}F.	^{8}G.	^{8}H.
0	13/2	–	–	−0,126	−0,064	–	–	0,544	0,808	0,174
176	15/2	–	–	–	−0,094	–	–	–	0,968	0,230
224	11/2	–	−0,089	−0,093	−0,033	–	0,513	0,598	0,590	0,110
1085	9/2	−0,022	−0,066	−0,075	−0,023	0,179	0,523	0,579	0,582	0,099

3. *Structure hyperfine des niveaux* $^8G_{13/2}$, $^8G_{15/2}$ *et* $^8G_{11/2}$. — D'après Klinkenberg ([4]) les trois raies $\lambda = 5\,456{,}483$, $\lambda = 5\,509{,}584$ et $\lambda = 5\,524{,}105$ forment le triplet $18\,321_{13/2}$-$^8G_{13/2}$, $^8G_{15/2}$, $^8G_{11/2}$.

L'observation des satellites permet d'atteindre la structure hyperfine des niveaux profonds. Ces satellites étant de faible intensité (2 à 3 %), et la densité du spectre du terbium très élevée, il est difficile d'obtenir une grande précision sur le pointé de ces composantes hyperfines; la précision avec laquelle nous estimons avoir obtenu les séparations hyperfines de ces niveaux est de l'ordre de 1 %. Nous avons également étudié, toujours à l'aide du spectromètre Fabry-Pérot photoélectrique ([6]), les structures hyperfines des raies :

$$\lambda = 5\,319{,}199 \quad \text{et} \quad \lambda = 5\,369{,}647 \quad (18\,794_{15/2}-{}^8G_{13/2},\ {}^8G_{15/2}),$$
$$\lambda = 5\,221{,}99 \quad \text{et} \quad \lambda = 5\,235{,}11 \quad (X_{13/2}-{}^8G_{15/2},\ {}^8G_{11/2}),$$
$$\lambda = 5\,211{,}952 \quad (19\,405_{9/2}-{}^8G_{11/2}),$$
$$\lambda = 5\,248{,}702 \quad (19\,046_{11/2}-{}^8G_{13/2}).$$

Ces mesures nous ont conduits à adopter, pour les séparations hyperfines des trois niveaux $^8G_{13/2}$, $^8G_{15/2}$, $^8G_{11/2}$, les valeurs portées dans le tableau III.

TABLEAU III.

$^8G_{13/2}$.	$^8G_{15/2}$.	$^8G_{11/2}$.
$\Delta W_7^8 = 161,5$ mK	$\Delta W_8^9 = 164,8$ mK	$\Delta W_6^7 = 156,8$ mK
$\Delta W_6^7 = 119,2$ »	$\Delta W_7^8 = 121,3$ »	$\Delta W_5^6 = 109,5$ »
$\Delta W_5^6 = 86,0$ »	$\Delta W_6^7 = 86,0$ »	$\Delta W_4^5 = 73,7$ »

4. *Calcul de* Q. — Connaissant les fonctions d'onde et la valeur du moment magnétique $\mu = 1,90\ \mu_N$ donnée par Bleaney et publiée par I. Lindgren (7) (les structures hyperfines montrent que le moment magnétique de ^{159}Tb est positif, il faut donc prendre $\mu = +1,90\ \mu_N$), on déduit, à partir des structures hyperfines mesurées optiquement, d'une part les valeurs de $\langle a_0^3/r^3\rangle_{4f}$, $\langle a_0^3/r^3\rangle_{5d}$ des électrons $4f$ et $5d$, et d'autre part le signe et la valeur du moment quadrupolaire Q du terbium.

Les décompositions hyperfines des trois niveaux étudiés nous permettent d'obtenir trois valeurs des coefficients A et B de la formule de Casimir.

TABLEAU IV.

$^8G_{13/2}$.	$^8G_{15/2}$.	$^8G_{11/2}$.
$A = 17,67$ mK	$A = 15,69$ mK	$A = 19,12$ mK
$B = 32,65$ »	$B = 39,47$ »	$B = 35,40$ »

On a alors deux systèmes de trois équations du type

$$(a)\qquad A = \frac{\mu}{I} \times 3,1825\left[\alpha\left\langle\frac{a_0^3}{r^3}\right\rangle_{4f} + \beta\left\langle\frac{a_0^3}{r^3}\right\rangle_{5d}\right],$$

$$(b)\qquad B = Q.\ 15,675\ \left[\gamma\left\langle\frac{a_0^3}{r'^3}\right\rangle_{4f} + \delta\left\langle\frac{a_0^3}{r'^3}\right\rangle_{5d}\right],$$

α, β, γ, δ étant des coefficients angulaires obtenus à partir des fonctions d'onde en couplage intermédiaire.

On obtient à partir du système (a) et de la valeur μ

$$\left\langle\frac{a_0^3}{r^3}\right\rangle_{4f} = 8,30 \pm 0,08,$$

$$\left\langle\frac{a_0^3}{r^3}\right\rangle_{5d} = 2,82 \pm 0,4.$$

Théoriquement $\langle a_0^3/r'^3\rangle_{nl}$ est peu différent de $\langle a_0^3/r^3\rangle_{nl}$. En utilisant $\langle a_0^3/r^3\rangle_{4f} = 8,30$, on obtient à l'aide du système (b), pour Q la valeur $+ 1,26 \pm 0,12$ en bon accord avec la valeur publiée par I. Lindgren (7).

On pourrait également tenter de calculer Q à partir de la valeur $\langle a_0^3/r^3\rangle_{5d}$: cependant comme la valeur de $\langle a_0^3/r^3\rangle_{5d}$ est moins précise que la valeur $\langle a_0^3/r^3\rangle_{4f}$ il est préférable de calculer Q à partir de $\langle a_0^3/r^3\rangle_{4f}$ comme nous avons fait.

Il faut, d'autre part, signaler que dans l'incertitude $\pm$ 0,12 barn il n'est pas tenu compte des approximations faites tout au long du calcul : fonctions d'onde construites uniquement à partir du terme $|f^8\ {}^7F\rangle$, interactions de configurations, théorie non relativiste, corrections de Sternheimer.

(*) Séance du 28 juin 1965.
(1) S. P. DAVIS, *Astrophys. J.*, 132, 1960, p. 486.
(2) B. R. JUDD, *Seventh « Brookhaven » Conference on Molecular Beams and Atomic Resonance*, Uppsala, Suède, juin 1964.
(3) P. F. A. KLINKENBERG, *Z. Physik*, 180, 1964, p. 174.
(4) P. F. A. KLINKENBERG, Communication personnelle.
(5) BENDER, PENSELIN et SCHLUPMANN, Z. Physik, 179, 1964, p. 4.
(6) R. CHABBAL et P. JACQUINOT, *Revue d'Optique*, 40, n° 4, 1961.
(7) I. LINDGREN, *Table of Nuclear Spins and Moments*, Amsterdam, 1964.
(8) G. S. OFELT, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2171.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise* et *Commissariat à l'Énergie Atomique.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre infrarouge des vibrations de réseau de* $KNiF_3$. Note (*) de MM. **Minko Balkanski, René Le Toullec, Philippe Moch** et **Minkouo Teng**, transmise par M. Alfred Kastler.

Le pouvoir réflecteur d'un monocristal de $KNiF_3$ a été mesuré dans l'infrarouge. La théorie des groupes laisse prévoir trois modes de vibration donnant lieu à une absorption optique. L'expérience confirme ces prévisions. L'utilisation des formules de Kramers-Krönig a permis le calcul des paramètres d'oscillateurs associés aux trois pics de réflectivité.

La maille élémentaire de $KNiF_3$ contient cinq atomes. La structure cubique à faces centrées du composé ([1]) laisse prévoir cinq modes de vibration au centre de la zone de Brillouin. En effet, la représentation mécanique Γ_M associée aux déplacements dans la maille, se décompose

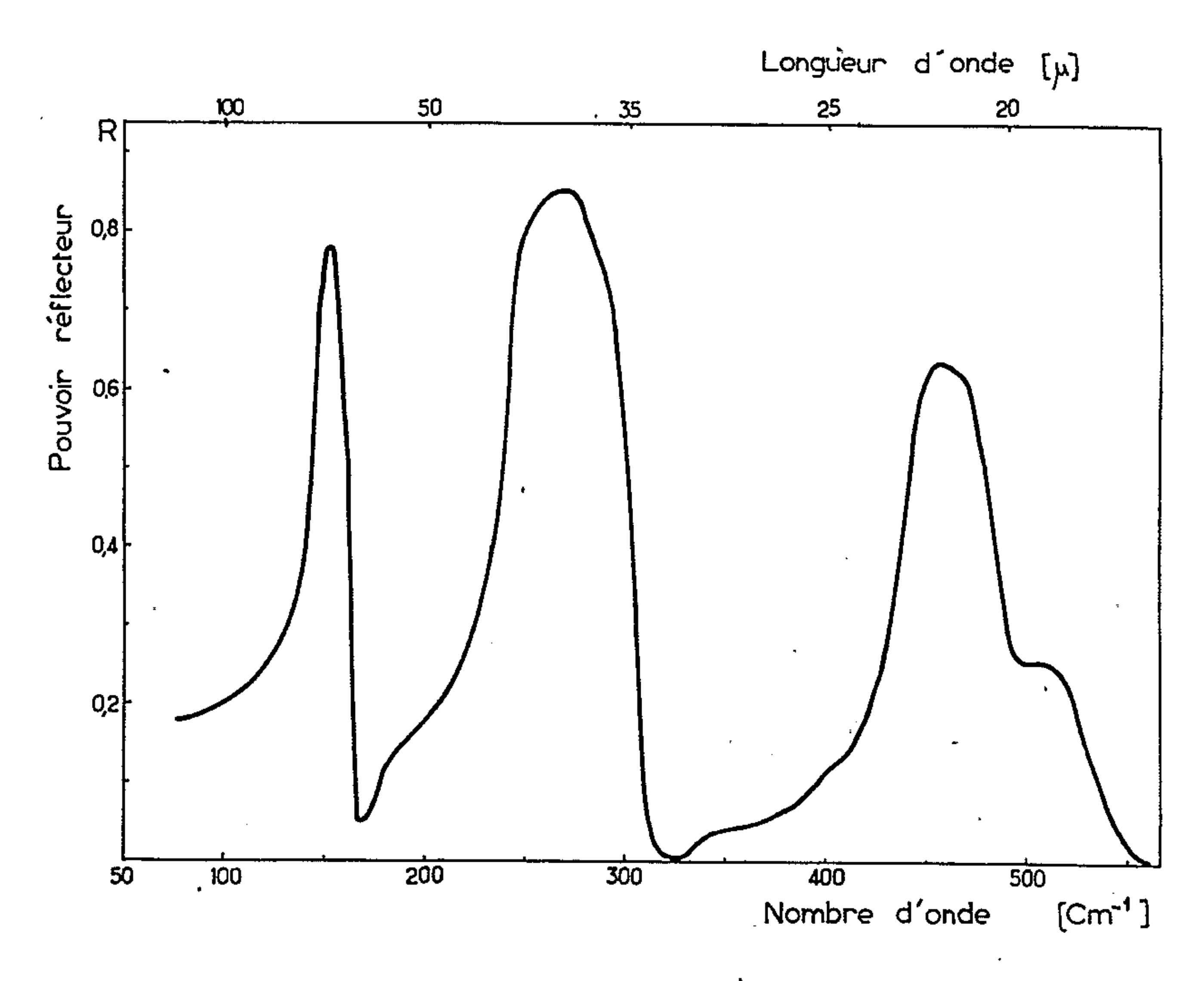


Fig. 1. — Spectre de réflexion de $KNiF_3$ entre 75 et 550 cm⁻¹.

en représentations irréductibles du groupe O_h ([2]), de la façon suivante : $\Gamma_M = 4\Gamma_{15} + \Gamma_{25}$. Si l'on soustrait le mode acoustique, d'énergie nulle au centre de la zone de Brillouin, il reste quatre modes optiques; parmi eux, seuls ceux appartenant à la représentation du moment dipolaire électrique Γ_{15} contribuent à l'absorption infrarouge. On attend donc trois régions à haut pouvoir réflecteur dans le spectre de réflexion du cristal.

Le spectre de réflexion d'un monocristal de $KNiF_3$ a été étudié à la température ordinaire dans le domaine s'étendant de 75 à 550 cm^{-1} sous

un angle d'incidence presque normale (15°); la résolution variait avec le nombre d'onde, mais correspondait toujours à un pouvoir séparateur de 1,5 cm^{-1} environ. La figure 1 présente le spectre obtenu : les trois régions associées aux trois représentations Γ_{15} sont bien séparées. Les parties réelle (ε') et imaginaire (ε'') de la constante diélectrique ont été calculées en utilisant les formules d'inversion de Kramers-Krönig et sont représentées sur la figure 2.

On a déterminé pour chacune des trois régions les nombres d'ondes ν_{T_j} et ν_{L_j} associés aux modes transversaux et longitudinaux : les premiers correspondent aux maximums de ε'' et les seconds aux valeurs nulles

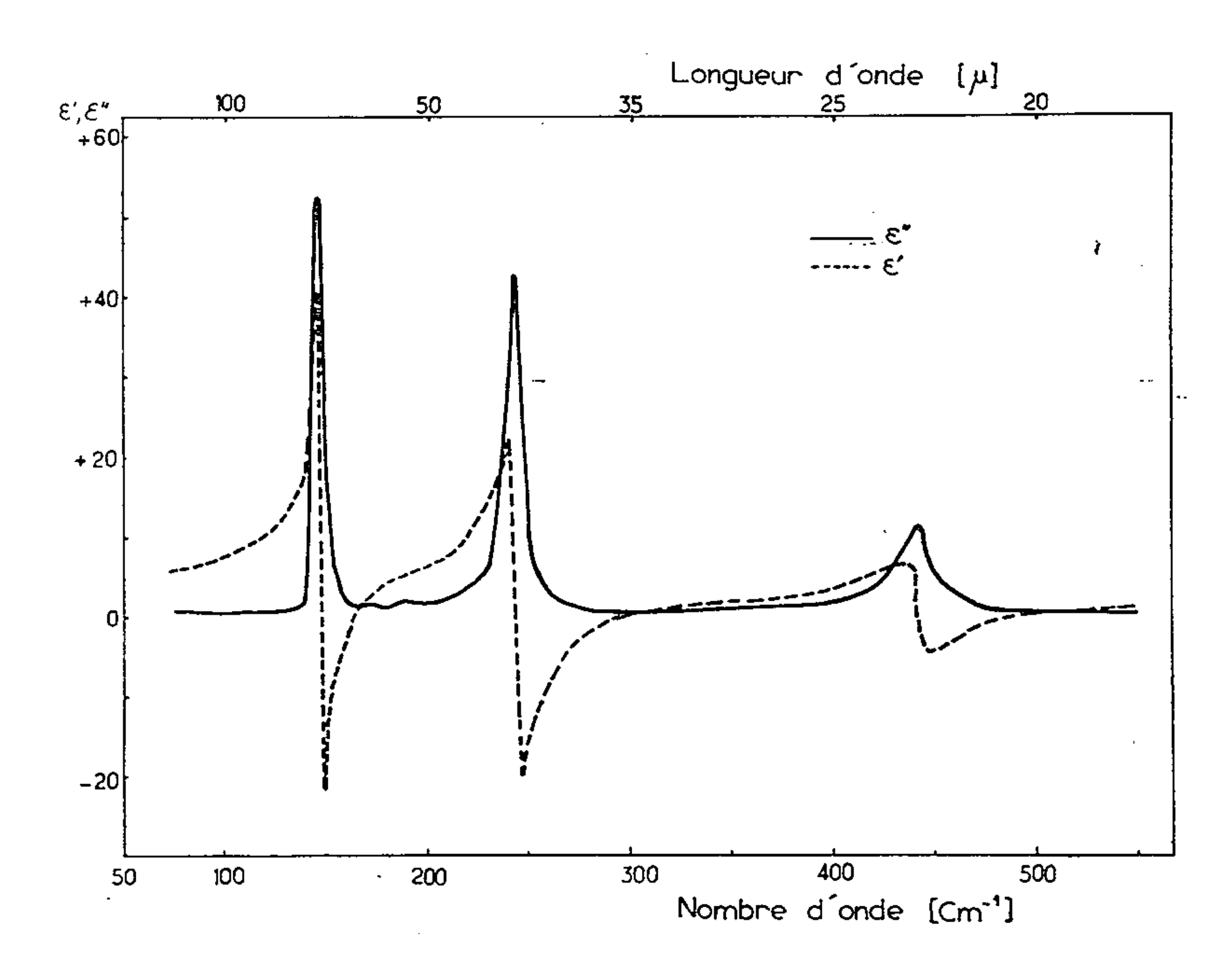


Fig. 2. — Parties imaginaire et réelle de la constante diélectrique.

de ε' situées du côté des grands nombres d'onde [3]. Par ailleurs, on a déduit les valeurs ε_0 et ε_∞ de la constante diélectrique aux faibles et grands nombres d'onde : ε_0 est calculé par mesure du pouvoir réflecteur vers 70 cm^{-1} et ε_∞ par mesure de l'indice de réfraction dans le visible ($n = 1,493$). On trouve $\varepsilon_0 = 6,11$ et $\varepsilon_\infty = 2,23$.

En supposant que la dispersion s'interprète en termes d'oscillateurs amortis non couplés, la constante diélectrique s'écrit

$$(1) \qquad \tilde{\varepsilon} = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{4\pi\rho_j \nu_{T_j}^2}{\nu_{T_j}^2 - \nu^2 + i\nu\nu_{T_j}\gamma_j},$$

où ν est le nombre d'onde et ν_{T_j}, ρ_j, γ_j des paramètres caractéristiques du J^{ième} oscillateur. Le tableau I présente les valeurs des différents paramètres déterminés à partir de $\tilde{\varepsilon}$ [4].

TABLEAU I.

Paramètres relatifs aux modes observés.

Modes.	ν_T(cm^{-1}).	ν_L(cm^{-1}).	γ.	$4\pi\rho$.
$(\Gamma_{15})_1$.........	148	164	0,026	1,35
$(\Gamma_{15})_2$.........	244	306	0,033	1,40
$(\Gamma_{15})_3$.........	441	522	0,040	0,48

La formule (1) entraîne $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \sum_j 4\pi\rho_j$. La valeur ainsi calculée (3,23) est en bon accord avec la valeur mesurée (3,88).

La formule de Lyddane-Sachs-Teller généralisée ([5]) s'écrit

$$\prod_j \left(\frac{\nu_{L_j}}{\nu_{T_j}}\right)^2 = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}. \qquad (2)$$

On trouve $\prod_j (\nu_{L_j}/\nu_{T_j})^2 = 2,71$ et $\varepsilon_0/\varepsilon_\infty = 2,74$. L'accord est satisfaisant.

L'examen de la figure 1 montre que la bande située vers 460 cm^{-1} présente une structure marquée par un épaulement vers 500 cm^{-1}. Cet épaulement entraîne une assez mauvaise détermination du nombre d'onde longitudinal associé à cette bande. Des mesures à basses températures ($\simeq$ 80°K) ont été commencées : la structure des pics de réflectivité apparaît plus nettement. Le composé est alors antiferromagnétique (température de Néel, $T_N = 275°K$) et il est possible que cette structure s'explique par l'interaction d'échange des vibrations de réseau avec les spins orientés. Un tel phénomène a été observé avec NiO [([6]), ([7])]. Une étude systématique de la variation du spectre d'absorption infrarouge avec la température est en cours.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

([1]) A. OKAZIAKI et Y. SEVMONE, *J. Phys. Soc. Japan*, 16, 1959, p. 671.

([2]) V. DVORAK, *Phys. Stat. Sol.* 3, 1963, p. 2235.

([3]) M. BORN et K. HUANG, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press Oxford, England, 1954.

([4]) W. G. SPITZER, R. C. MILLER, D. KLEINMAN et L. HOWARTH, *Phys. Rev.* 126, 1962, p. 1710.

([5]) W. COCHRAN, *Z. Krist*, 112, 1959, p. 465.

([6]) R. NEWMAN et P. M. CHRENKO, *Phys. Rev.* 114, 1959, p. 1507.

([7]) Y. MIZUNO et S. KOIDE, *Phys. Lett.* 13, 1964, p. 8.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Émission laser de l'oxyde de carbone dans le spectre visible.* Note (*) de Mme **Annie Henry**, MM. **Gothom Arya** et **Lucien Henry**, transmise par M. Alfred Kastler.

Nous avons observé une émission laser sur un grand nombre de raies correspondant aux transitions entre les deux états électroniques $B^1\Sigma$ et $A^1\pi$ de l'oxyde de carbone. Les transitions vibrationnelles obtenues appartiennent à la progression en $v''(v'' = 5, 4, 3, 2, 1, 0)$ de $A^1\Pi$ à partir de $v' = 0$ de $B^1\Sigma$. Nous avons obtenu des raies intenses appartenant aux branches Q et des raies en général plus faibles appartenant aux branches P.

L'émission laser est produite par décharges impulsionnelles.

Nous avons observé l'émission laser de l'oxyde de carbone sur un grand nombre de raies appartenant aux branches P et Q de la progression de $v' = 0$ à $v'' = 5, 4, 3, 2, 1, 0$ du système d'Angström en utilisant une décharge impulsionnelle.

Mathias et Parker [1] avaient déjà obtenu un certain nombre de raies appartenant aux branches Q des transitions vibrationnelles de $v' = 0$ à $v'' = 5, 4, 3$.

L'émission laser la plus intense a été obtenue dans le rouge avec des miroirs dont le maximum de réflexion est centré sur 6 328 Å. Nous avons obtenu ainsi des raies laser correspondant aux deux transitions vibrationnelles $0 \to 5$ (6 617,5 Å) [2] et $0 \to 4$ (6 077,6 Å) [2] entre les deux états électroniques $B^1\Sigma$ et $A^1\Pi$. Avec des miroirs dont le maximum de réflexion est centré sur 5 500 Å nous avons obtenu des raies laser correspondant aux deux transitions $0 \to 4$ et $0 \to 3$ (5 607,7 Å) [2]. Enfin, avec des miroirs dont le maximum de réflexion est centré sur 4 800 Å nous avons obtenu des raies laser correspondant aux trois transitions $0 \to 2$ (5196,0 Å) [2], $0 \to 1$ (4 833,5 Å) [2] et $0 \to 0$ (4 509,1 Å) [2].

Le tube laser est à miroirs internes, les miroirs de 210 cm de rayon de courbure sont distants de 220 cm. Le diamètre intérieur du tube est 6 mm. Le tube fonctionne en balayage continu. La vitesse du flux gazeux est de 1 m/s (de l'ordre de 2 cm³/mn à la pression atmosphérique). Le CO est purifié au préalable.

La décharge est produite entre deux électrodes en aluminium distantes de 135 cm. Les conditions de la décharge pour obtenir l'effet laser sont très strictes. Pour une pression de 0,7 torr et une fréquence de répétition de 25 impulsions/s le maximum d'intensité de l'effet laser sur les transitions $0 \to 5$ et $0 \to 4$ est obtenu dans les conditions suivantes :

La tension entre les électrodes est de 8 kV, le champ électrique dans le tube est alors de 60 V/cm. Le temps de montée de la tension est de 0,4 μs et la durée de la décharge est de 4 μs. Le courant qui passe dans le tube a une valeur maximum de 10 A. L'impulsion laser est centrée sur ce maximum; elle est alors retardée de 2 μs par rapport au maximum de

la tension sa durée est de 1,5 μs; sa puissance atteint au plus 0,5 W sur une transition vibrationnelle. Nous avons obtenu un deuxième maximum de l'intensité de l'émission laser, moins intense que le premier avec 77 V/cm. Entre ces deux zones de tension il y a extinction complète de l'émission laser. Le premier maximum que nous avons observé ne se produit que si le gaz est très pur.

Ces résultats diffèrent des résultats de Cheo et Cooper ([3]) qui n'ont obtenu qu'un seul maximum avec une tension plus élevée que celles que nous avons utilisées. Pour les autres transitions nous n'avons pas encore effectué d'investigations de cet ordre (intensité laser en fonction de la tension et de l'intensité du courant impulsionnel). Cependant nous avons observé que l'émission laser sur les transitions $0 \to 3$, $0 \to 2$, $0 \to 1$, $0 \to 0$ est plus intense en diminuant la durée de la décharge (2,5 μs).

Dans le tableau I la première colonne donne la valeur de J pour l'état le plus bas. Les longueurs d'onde dans l'air des raies laser sont données en angströms dans les colonnes suivantes. La précision en valeur relative est 4.10^{-6}. Les raies marquées d'un astérisque sont celles déjà obtenues

TABLEAU I.

	0 → 5.		0 → 4.		0 → 3.	
J".	Q.	P.	Q.	P.	Q.	P.
2...	6616,34 f	–	6076,63 f	–	5606,93?	–
3...	6615,12 f	–	6075,66	–	5606,13 f	–
4...	6613,53*	6620,33 f	6074,36*	6080,07?	5605,09	–
5...	6611,51*	6620,03 f	6072,70*	6079,87	5603,80*	5609,93 f
6...	6609,10*	–	6070,75*	6079,34?	5602,24*	5609,58 f
7...	6606,30*	6618,19	6068,48*	6078,50	5600,43*	5608,98 f
8...	6603,06*	–	6065,88*	6077,31	5598,36*	5608,11 f
9...	6599,48*	–	6062,96*	6075,84	5596,02*	5607,00 f
10...	6595,47*	6612,43 f	–	–	5593,43*	5605,63 f
11...	6591,05	6609,71 f	6056,19 f	–	5590,58*	–
12...	6586,23	–	6052,32	–	5587,48	–
13...	6581,03	–	6048,16 f	–	5584,11 f	–
14...	–	–	6043,69 f	–	–	–

	0 → 2.		0 → 1.		0 → 0.	
J".	Q.	P.	Q.	P.	Q.	P.
3...	5194,72 f	–	–	–	4508,21 f	–
4...	5193,87 f	5198,07 }	4831,62	–	4507,62	–
5...	5192,81	5198,07 }	4830,67?	4835,23	4506,90	–
6...	5191,54	5197,86	4829,56	4835,03	4506,02	4510,76 f
7...	5190,01	5197,43	4828929	4834,67	4505,01	–
8...	5188,43	5196,80	4826,85	–	4503,82	–
9...	5186,53	5195,95 f	4825,24	–	4502,48	–
10...	5184,42	5194,88	4823,48	–	–	–
11...	5182,11	5193,63 f	4821,55?	–	–	–
12...	5179,59 f	–	4819,47	–	–	–

par Mathias et Parker. Les raies les plus faibles sont marquées d'un f. D'une manière générale les raies les plus intenses correspondent aux raies des branches Q pour J″ voisin de 7, ce qui est en accord avec la température rotationnelle que nous avons trouvée voisine de 400°K. Dans le système considéré les raies Q sont en fluorescence deux fois plus intenses que les raies P ou R : c'est la raison pour laquelle l'effet laser sur les raies des branches P est généralement bien plus faible et plus difficile à obtenir que sur les raies des branches Q. Une seule exception est à remarquer pour la bande $0 \rightarrow 2$, la raie à 5198,07 Å est la plus intense du spectre, mais elle correspond à la fois aux raies pour lesquelles $J'' = 4$ et 5. On doit en conclure que ces raies ne sont pas séparées en largeur Doppler dans le spectre.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) L. E. S. MATHIAS et J. T. PARKER, *Phys. Lett.*, 7, 1963, p. 194.

(2) Longueur d'onde dans l'air du centre de la bande.

(3) P. K. CHEO et H. G. COOPER, *Appl. Phys. Lett.*, 5, 1964, p. 42.

(*Laboratoire de Spectroscopie moléculaire,*
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur quelques phénomènes lumineux accompagnant l'émission électronique de structures tunnel en couches minces.* Note (*) de M. **André Tosser**, Mlle **Monique Riols** et M. **Pierre Thureau**, transmise par M. Alfred Kastler.

Les phénomènes lumineux accompagnant l'effet tunnel dans les structures $Al/Al_2O_3/Au$ en couches minces (où Al_2O_3 est obtenu par oxydation thermique vers 460°C) permettent d'expliquer la discontinuité de croissance de l'émission électronique dans le vide à partir d'un certain niveau de tension aux bornes de la diode.

Introduction. — Quelques auteurs ont déjà mentionné l'existence d'effets lumineux accompagnant l'effet tunnel dans les structures aluminium/alumine/or en couches minces. Dans toutes ces expériences l'alumine est obtenue par oxydation anodique. Les effets lumineux paraissent associés à des phénomènes complexes d'instabilité électrique des structures [1]; ils se traduisent par une faible lueur bleu verte qu'accompagnent des scintillations lumineuses [2] pour certaines valeurs du champ dans le diélectrique.

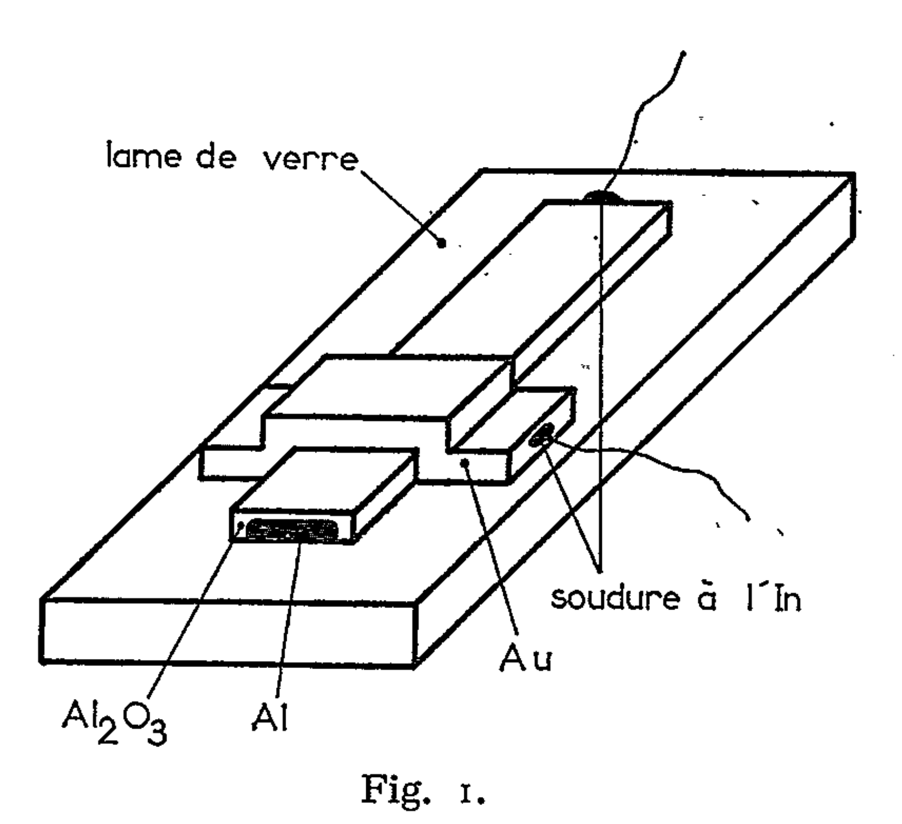


Fig. 1.

Méthode expérimentale. — Nos structures sont déposées par évaporation sur un support de verre. Une languette longitudinale d'aluminium pur (99,99 %) y est déposée par évaporation sous vide (3.10^{-7} mm de mercure, pompe ionique Ultek) puis oxydée thermiquement à l'air à une température supérieure à 460°C pendant une durée de l'ordre de 30 mn. On obtient ainsi une épaisseur d'alumine variant de 30 à 150 Å. Après lavage et séchage, une contre-électrode d'or est déposée par évaporation (*fig.* 1). Au cours des expériences, une balance à quartz permet d'obtenir une épaisseur reproductible d'or, estimée voisine de 110 Å. Cette valeur permet d'obtenir une conductibilité électrique suffisante et

n'affaiblit pas trop, par transmission, la luminance du diélectrique. Les diodes tunnel ainsi formées ont une surface de 16 mm². Un conducteur situé à 1 cm environ de la surface de la diode et polarisé positivement recueille les électrons émis sous vide. Entre la résistance de charge de cette électrode et la résistance de charge d'une deuxième électrode non polarisée, voisine de la précédente, destinée à compenser l'effet de capacité anode-cathode, apparaît un signal différentiel proportionnel au flux électronique émis.

Les diodes sont polarisées par une tension sinusoïdale de fréquence *f*, variable entre 30 et 1000 Hz, et de niveau moyen non nul, ou par une tension en dent de scie de 1 ms de durée se répétant toutes les 20 ms. Un photomultiplicateur recueille le flux lumineux émis et permet les

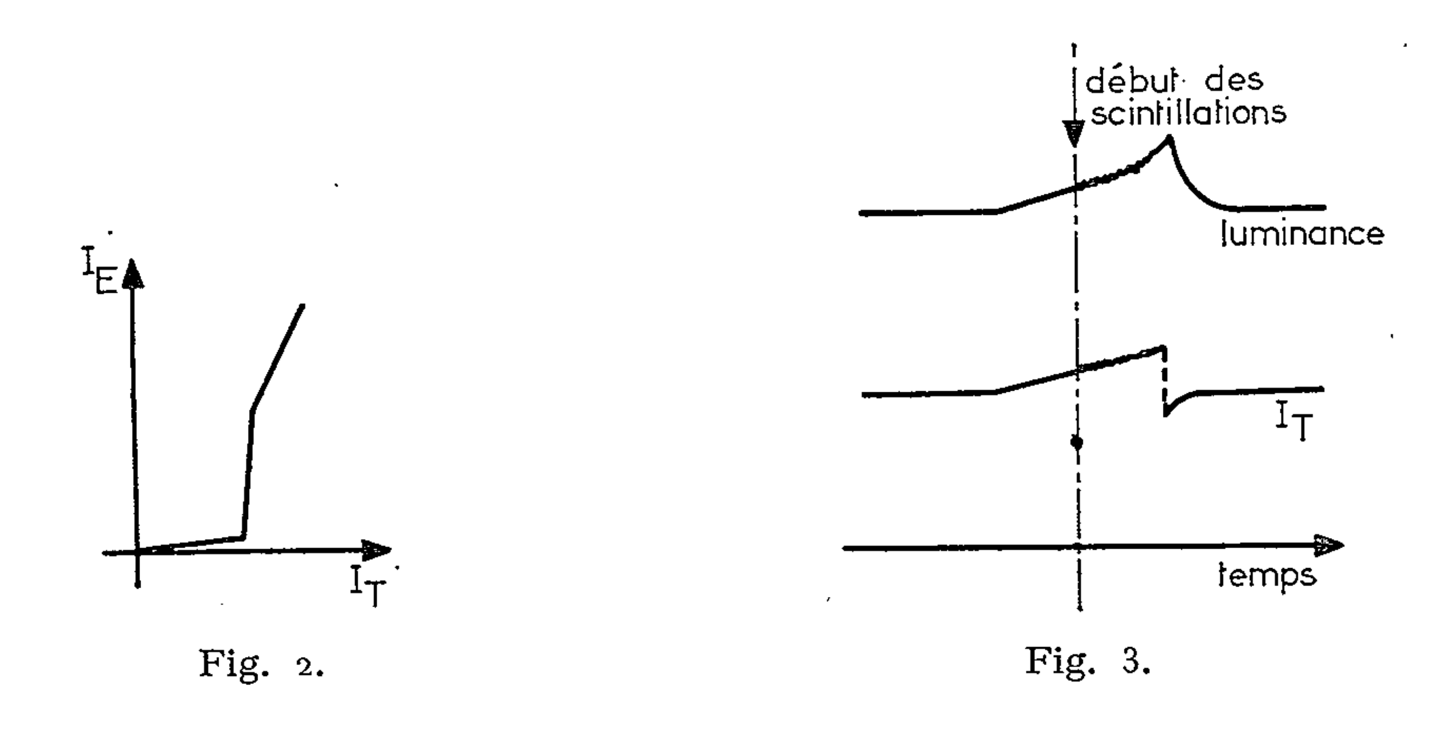


Fig. 2. Fig. 3.

relevés photographiques sur un oscilloscope à balayage déclenché. Un deuxième oscilloscope permet de contrôler l'aspect des courbes « courant-tension » (I_T, V_T) des diodes et des courbes « courant d'émission électronique tension » (I_E, V_T).

Résultats. — La courbe de variation du courant d'émission I_E en fonction du courant tunnel I_T présente un coude anormal, auquel correspond une décroissance brutale du coefficient de transfert (rapport du courant d'émission au courant tunnel). En deçà de ce coude, le coefficient est régulièrement supérieur à 10^{-3}; il est divisé par 10 au-delà (*fig.* 2). Des scintillations lumineuses accompagnent l'apparition de ce coude; elles apparaissent plus nettement lorsque la diode est polarisée avec une tension en dent de scie (*fig.* 3). Simultanément, on observe sur la courbe (I_T, V_T) des claquages qui, à peine visibles à bas niveau, s'intensifient très rapidement.

La diode fonctionne ainsi tant que la contre-électrode d'or n'est pas évaporée par l'échauffement thermique.

La luminance de ces scintillations varie au début comme la racine carrée du courant tunnel puis linéairement. Ce sont des phénomènes similaires qui ont lieu dans le domaine précédant « l'avalanche-breakdown »

des jonctions *p-n* [(3), (4)]. Le spectre de ces scintillations est très riche; il s'étend de 5 500 à 7 500 Å au moins.

Dans le domaine du courant où le coefficient de transfert a une valeur élevée, on observe une faible émission lumineuse bleuâtre qui accompagne l'effet tunnel; sa luminance ne dépend pas de la fréquence de la tension de polarisation entre 0 et 1 kHz aux incertitudes d'expérience près et varie linéairement en fonction du courant tunnel (jusqu'à $I_T = 50$ mA).

En l'absence de scintillations, donc de claquages partiels de l'isolant, la diode cesse de conduire lorsque la contre-électrode d'or a disparu par évaporation au niveau de son raccordement avec la partie active. Le noircissement qui avait été signalé (1) n'a été observé que dans certains cas et semble lié à des impuretés dues aux conditions d'évaporation de l'or. Par contre, les scintillations font apparaître sur la surface d'or active, une multitude de lacunes déjà signalées (5).

Conclusion. — Les scintillations lumineuses paraissent avoir comme origine des claquages partiels du diélectrique. L'examen du courant tunnel dans ce régime de fonctionnement permet de le penser.

La loi de variation de la luminance bleuâtre en fonction du courant tunnel semble traduire une recombinaison radiative. Les phénomènes électroluminescents, en dissipant une partie de l'énergie des électrons tunnel, pourraient être responsables de l'écart entre la valeur expérimentale de l'émission électronique et la valeur théorique (1) (50 fois plus élevée) et expliqueraient la présence du coude sur la caractéristique (I_E, I_T).

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) Lebrun, *Onde électrique*, 43, n° 439, 1963, p. 1022.
(2) Kanter et Feibelman, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 3580.
(3) Chynoweth et Mc Kay, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1811.
(4) Chynoweth et Mc Kay, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 369.
(5) Hickmott, *J. Appl. Phys.*, 36, 1965, p. 1885.

(*Laboratoire de Physique expérimentale, Faculté des Sciences de Caen, Calvados.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Étude par résonance paramagnétique électronique du chlorate de sodium irradié aux rayons X.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Fayet** et **Bernard Thieblemont**, transmise par M. Alfred Kastler.

L'irradiation aux rayons X du chlorate de sodium fait apparaître plusieurs groupements paramagnétiques; il est vraisemblable que deux de ces groupements sont constitués par les radicaux ClO_3 et ClO_2.

Des cristaux de chlorate de sodium ont été soumis à l'action du rayonnement total émis par un tube à anticathode de tungstène alimenté sous 50 kV. Les irradiations et les spectres ont été réalisés à température ordinaire; les fréquences de mesure se trouvent dans la bande X.

Les résultats obtenus après irradiation, relatifs au cas où le champ magnétique est perpendiculaire au plan (100), sont indiqués figure 1 *a*. Le spectre est compliqué et nous n'avons représenté que sa partie centrale, qui seule est intense. Elle s'étend sur une soixantaine de gauss.

Lorsqu'on chauffe le cristal après irradiation, le spectre se simplifie. Nous avons vérifié qu'on aboutit à un état stable caractéristique de la température de chauffage et qui, par trempe, subsiste à température ordinaire.

Les figures 1 *b* et 1 *c*, caractérisent les spectres obtenus après chauffage à des températures comprises entre 100-185 et 185-200°C. Au-dessus de 210°C, le cristal commence à se décomposer.

Il est ainsi possible d'analyser le spectre observé après irradiation à température ordinaire.

La figure 1 *c* montre l'existence d'une raie A, la largeur pic à pic est de 7 gauss et $g_A = 2{,}010$.

La figure 1 *b* montre, en dehors de la raie A, un groupe de raies B (B_1, B_2, B_3, B_4) formé de deux quadruplets hyperfins correspondant aux isotopes Cl_{35} et Cl_{37}. La distance entre raies extrêmes correspondant à Cl_{35} et $|M_I| = 3/2$ est de 58 gauss. La largeur de ces raies est de 3 gauss et $g_B = 2{,}0102 \pm 4{,}10^{-4}$.

En faisant tourner le cristal dans le champ magnétique, les raies B se décomposent. Il est difficile de suivre leur anisotropie avec précision, à cause du recouvrement des différentes raies de résonance. Néanmoins, on constate que le spectre de B est compatible avec un centre possédant la symétrie axiale, perpendiculaire à un axe ternaire; il peut être décrit par un hamiltonien de spin :

$$\frac{\mathcal{H}}{g_0 \beta_0} = \frac{g_B}{g_0} H_0 S_z + a I.S + b I_{z'} S_{z'}$$

(z, direction du champ magnétique; z', axe du centre), avec

$$|a| = 21,3 \text{ gauss} \pm 0,5 \qquad \text{et} \qquad b(b + 2a) = -246 \pm 5.$$

g_B est faiblement anisotrope.

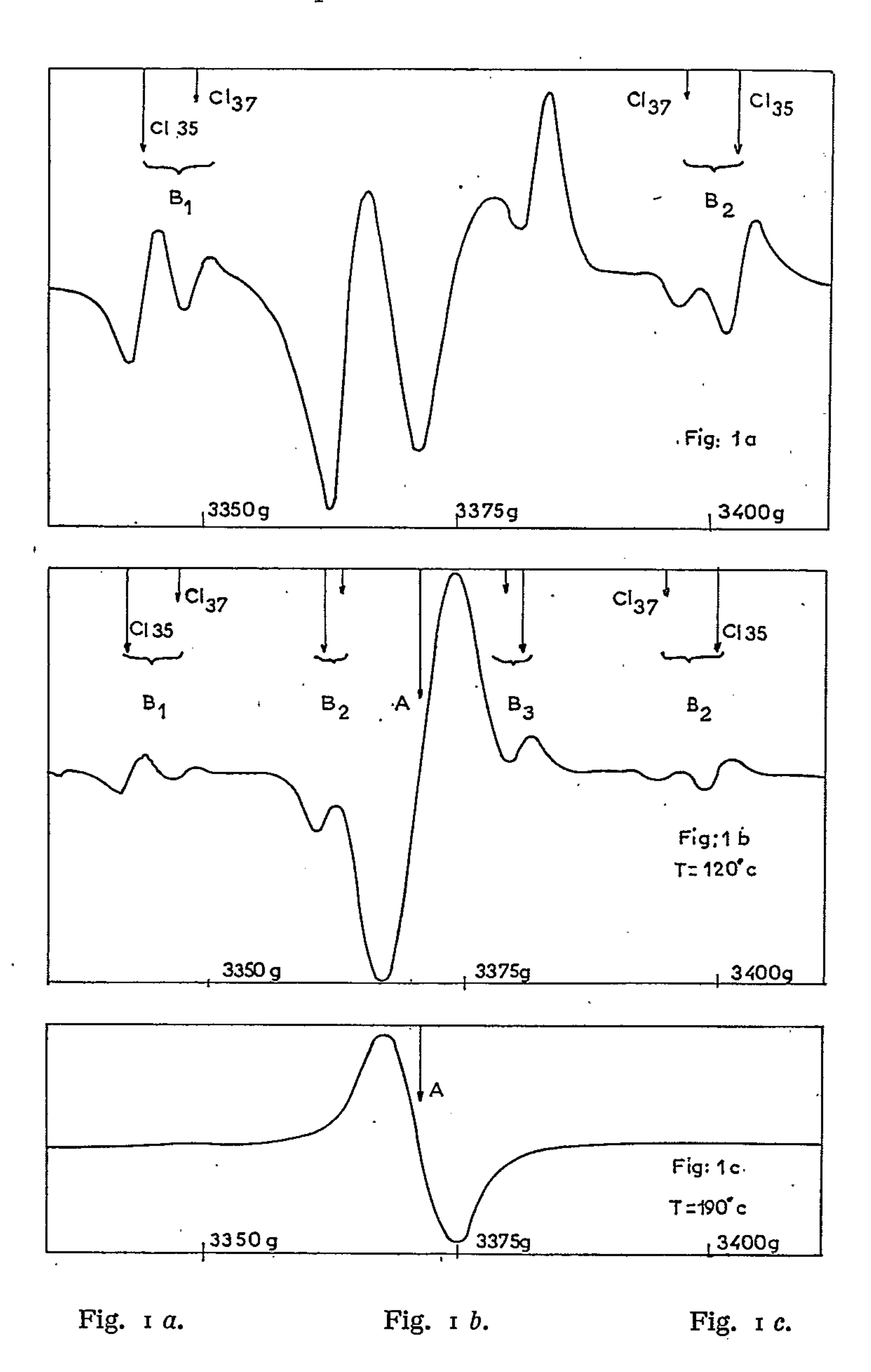


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*. Fig. 1 *c*.

Le radical ClO_3 dont la configuration a été prévue par Walsh (1) rend compte des caractéristiques du spectre.

Le spectre 1 *a* est dû à la superposition des raies A et B, et d'un groupe de raies C, de structure complexe, qui disparaît après chauffage à 100°C.

L'usage d'un cristal étalon de SO_4Cu, $5H_2O$ nous a permis de doser la concentration moyenne des centres A et B pour différentes températures (*fig.* 2).

La figure 3 montre le spectre obtenu pour H parallèle à la direction |111|. Elle fait apparaître un groupe de raies D_1, D_3, D_4 et D_x dues à un même

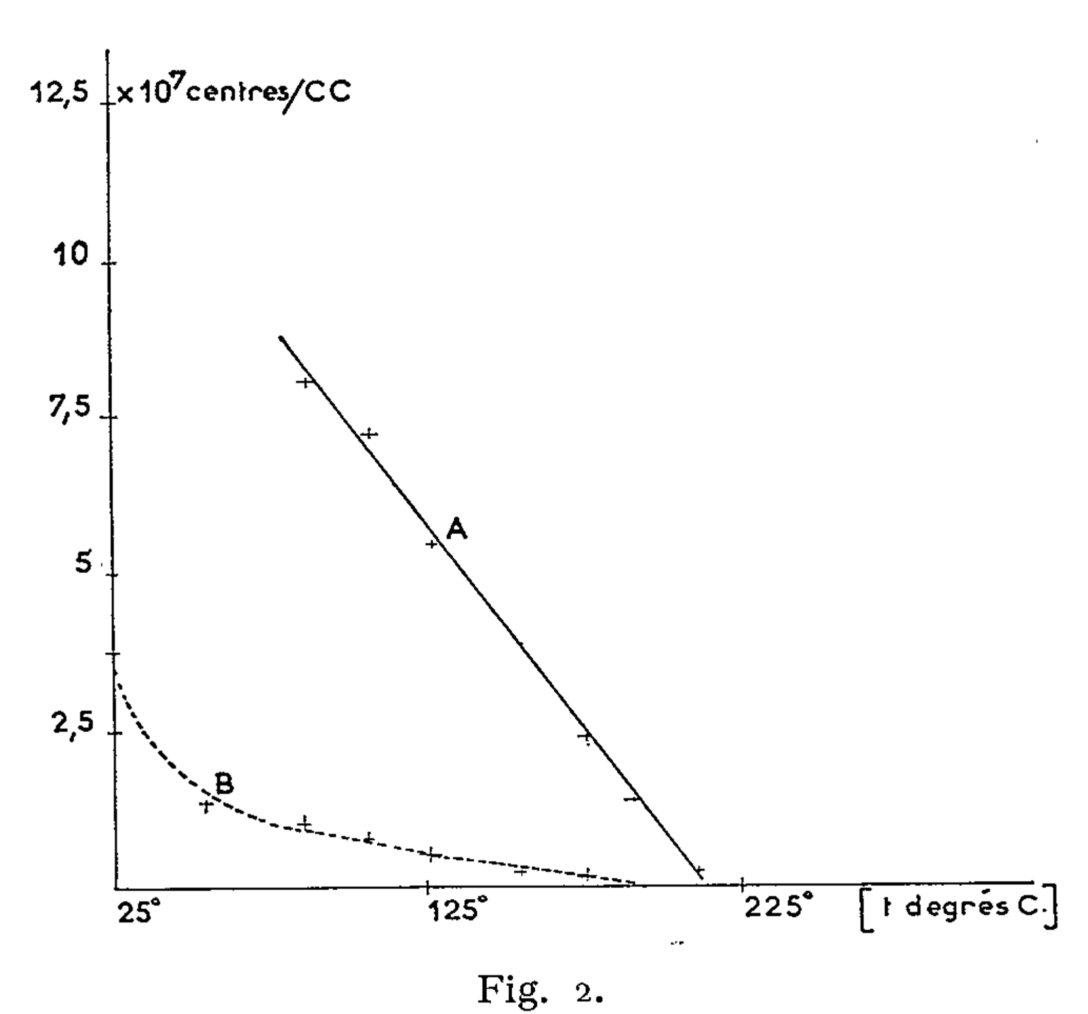


Fig. 2.

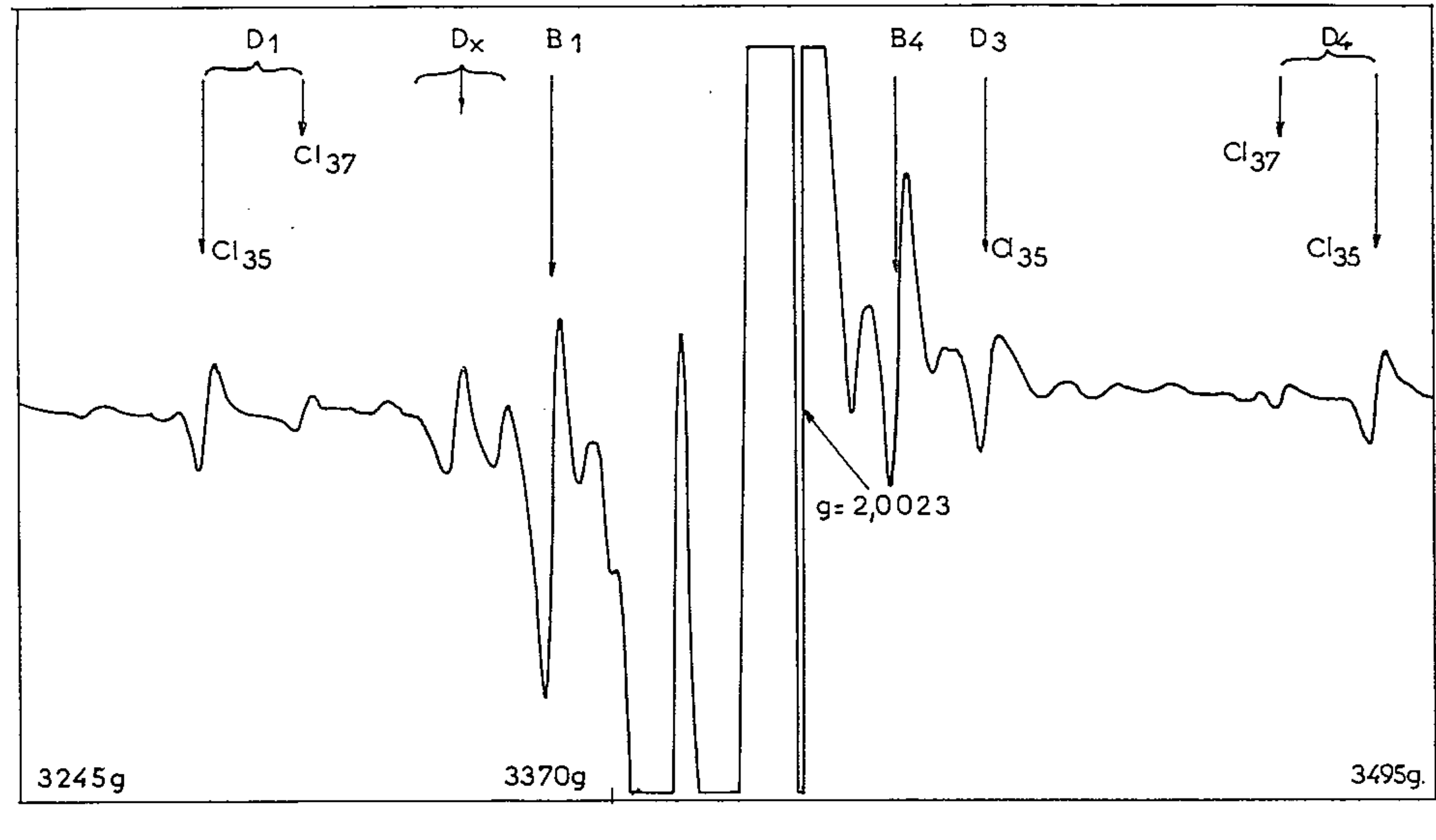


Fig. 3.

centre. Les raies D_1, D_3 et D_4 appartiennent au même quadruplet caractérisé par

$$g = 2,0033 \pm 4.10^{-4} \quad \text{et} \quad \left| H_{Cl_{35}}^{\frac{3}{2}} - H_{Cl_{35}}^{-\frac{3}{2}} \right| = 208 \text{ gauss},$$

valeurs voisines de celles données par T. Cole (2) pour ClO_2 dans ClO_4K irradié, lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe binaire du radical

$$g = 2{,}0036 \pm 5.10^{-4} \qquad \text{et} \qquad \left| H^{\frac{3}{2}}_{Cl_{35}} - H^{\frac{3}{2}}_{Cl_{35}} \right| = 219 \pm 2 \text{ gauss.}$$

Ce centre disparaît progressivement lorsqu'on chauffe le cristal entre 20 et 150°C.

A température ordinaire, les centres B et D disparaissent par irradiation par la lumière ultraviolette d'une lampe à vapeur de mercure, avec des cinétiques différentes. Le spectre, après irradiation, est constitué par la superposition des raies A et C.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) WALSH, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 2303-2304.

(2) T. COLE, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 46, 1960, p. 506.

(*Laboratoire de Physique cristalline,*
Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Exciton, luminescence et conductivité des cristaux aromatiques.* Note (*) de MM. **Paul Pesteil** et **Jean-Pierre Danoy**, transmise par M. Alfred Kastler.

Essai d'interprétation des propriétés électriques des cristaux aromatiques à la lumière de résultats obtenus récemment en optique.

Les cristaux aromatiques sont des semi-conducteurs possédant une énergie d'activation élevée (de l'ordre de 3 à 4 eV). Parmi les nombreux travaux traitant du mécanisme de la photoconductivité, nous retiendrons celui de Rosenberg (1) qui semble faire autorité. Cet auteur explique la photoconductivité de la manière suivante : l'électron doit d'abord être porté du niveau singulet fondamental, S, sur le premier niveau excité singulet, S^*; l'agitation thermique l'amène ensuite sur un niveau vibrationnel de S^*, d'où il retombe sur le niveau triplet, T^*, qui aurait, seul, le pouvoir de photoconductivité. Les valeurs de l'énergie d'activation mesurées par Kommendeur (2) ont effectivement l'ordre de grandeur des vibrations internes des molécules étudiées. Cependant, dans un article plus récent, Sharp et Schneider (3) ont trouvé la même énergie d'activation pour la photoconductivité excitée directement par absorption à l'état triplet, T^*; nous avons donc pensé qu'il serait opportun de trouver à la conductivité une explication différente de celle proposée par Rosenberg.

Rappelons également que la structure des spectres d'absorption des cristaux aromatiques a donné lieu à de nombreux travaux; les résultats obtenus dans ce laboratoire [(4) à (9)] conduisent à une structure quasi hydrogénoïde impliquant l'existence d'un niveau d'ionisation A; les spectres excitoniques obéissent à des lois de la forme :

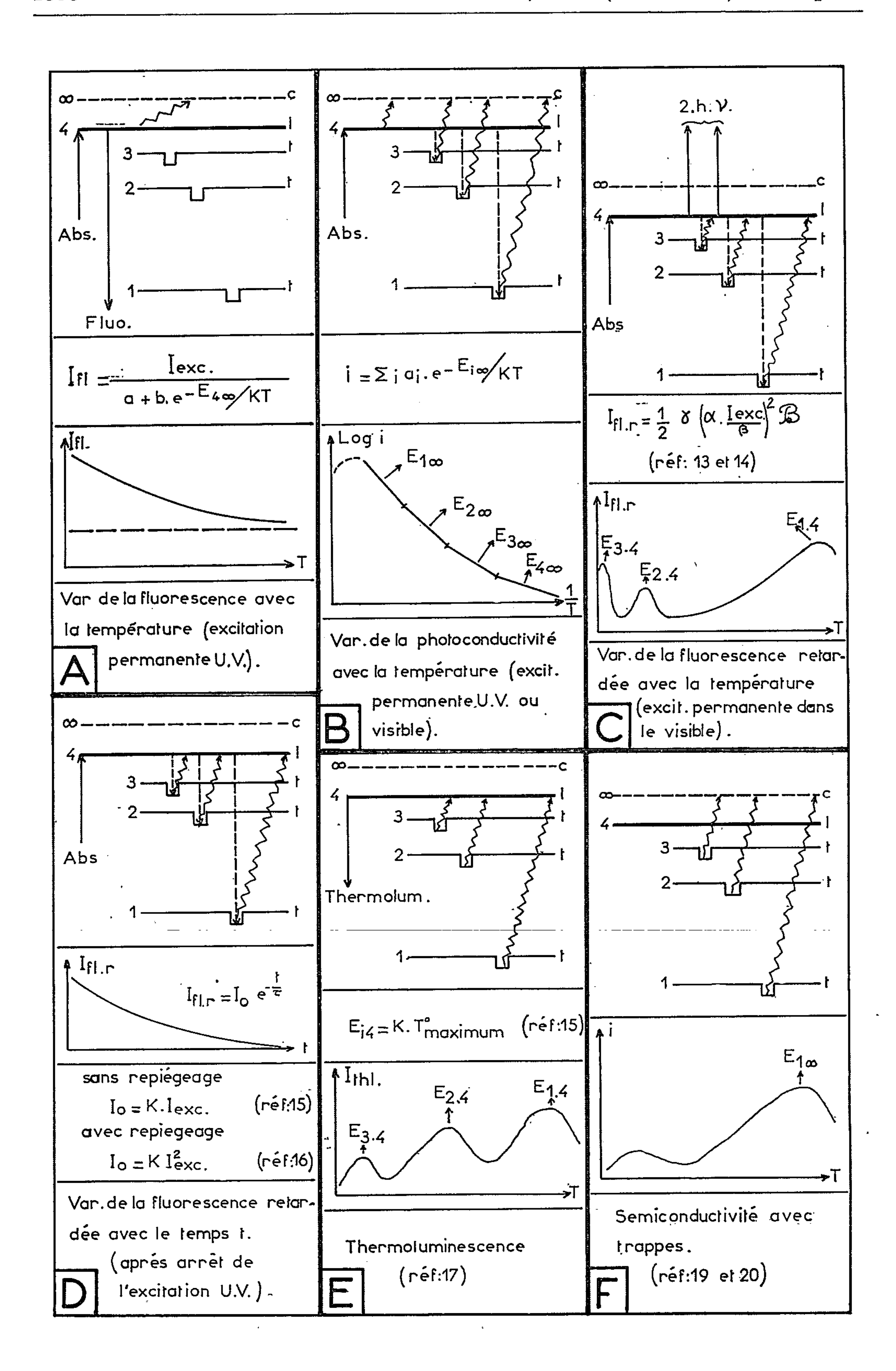
$$\nu' = A - \frac{B}{n^2} \quad \text{(avec B compris entre 3 000 et 4 000 cm}^{-1}\text{)}.$$

Ces résultats concernent seulement les transitions $S - S^*$; les transitions $S - T^*$ sont trop faibles pour être observées en absorption; récemment cependant, on a pu étudier indirectement des spectres d'absorption $S - T^*$ à la température ordinaire (10).

Dans ce qui suit, nous tentons une nouvelle interprétation de plusieurs phénomènes en fonction des hypothèses suivantes :

1° Les deux premières transitions $S - S^*$ et $S - T^*$ ont des structures excitoniques quasi hydrogénoïdes voisines et les deux niveaux S^* et T^* sont susceptibles de participer à la conductivité;

2° Les niveaux n les plus bas n'apparaissent pas dans les spectres optiques qui débutent au niveau $n = 3$ (ou 4); ceci a été vérifié pour de nombreuses substances en absorption et en fluorescence [(4) à (9)]; nous supposerons que cela est également vrai pour les transitions $S - T^*$;



∞ c
4 l
3 t
2 t
1 t
Abs.
Fluo.
$I_{fl} = \frac{I_{exc.}}{a + b.e^{-E_{4\infty}/KT}}$
$I_{fl.}$
T
Var. de la fluorescence avec la température (excitation permanente U.V.).
A
$i = \Sigma_i\, a_i . e^{-E_{i\infty}/KT}$
Log i
$E_{1\infty}$
$E_{2\infty}$
$E_{3\infty}$
$E_{4\infty}$
$\frac{1}{T}$
Var. de la photoconductivité avec la température (excit. permanente U.V. ou visible).
B
2.h.ν.
Abs
$I_{fl.r} = \frac{1}{2}\, \gamma \left(\alpha . \frac{I_{exc}}{\beta}\right)^2 \mathcal{B}$
(réf: 13 et 14)
$I_{fl.r}$
$E_{3.4}$
$E_{2.4}$
$E_{1.4}$
Var. de la fluorescence retardée avec la température (excit. permanente dans le visible).
C
$I_{fl.r}$
$I_{fl.r} = I_0\, e^{-\frac{t}{\tau}}$
sans repiégeage
$I_0 = K.I_{exc.}$ (réf:15)
avec repiégeage
$I_0 = K\, I^2_{exc.}$ (réf:16)
Var. de la fluorescence retardée avec le temps t. (après arrêt de l'excitation U.V.).
D
Thermolum.
$E_{i4} = K.T^{\circ}_{maximum}$ (réf:15)
$I_{thl.}$
$E_{3.4}$
$E_{2.4}$
$E_{1.4}$
Thermoluminescence (réf:17)
E
i
$E_{1\infty}$
Semiconductivité avec trappes. (réf:19 et 20)
F

3° Les transitions thermiques sont possibles entre tous les niveaux; le niveau le plus bas qui apparaisse dans les transitions optiques joue le rôle de centre luminogène, l; les niveaux inférieurs jouent le rôle de trappes, t;

4° Ces niveaux n'étant pas localisés dans l'espace, l'électron peut aller directement d'un niveau t à un niveau l sans passer par le niveau de conductivité, c (n, ∞).

Un tableau résume nos résultats; nous avons supposé que les niveaux $n = 1$, 2 et 3 étaient des trappes et que le niveau $n = 4$ était luminogène.

A. *Variation de la fluorescence avec la température* (schéma A). — Les électrons, portés sur le niveau 4 par absorption, retombent sur le niveau fondamental avec émission de lumière; lorsque la température s'élève, une proportion de plus en plus grande d'électrons passe sur le niveau c et est perdue pour l'émission. L'énergie d'activation, $E_{4\infty}$, est égale à 230 cm^{-1} pour $E_{1\infty} = B = 3\,700\ cm^{-1}$. Ce schéma est conforme aux résultats expérimentaux [11].

B. *Variation de la photoconductivité avec la température* (schéma B). — Certains électrons tombent dans des trappes; si l'excitation est intense, le nombre de ces électrons reste constant et le courant est la somme de quatre exponentielles; à haute température cependant, il peut y avoir épuisement des électrons trappés et l'intensité du courant diminuer. Nous avons observé ce comportement avec un cristal d'anthracène purifié par fusion de zone (230 passages) placé dans un cryostat déjà décrit [12]. Si l'excitation est faible, on observe des maximums qui traduisent un épuisement des trappes. Cependant, vers les basses températures, l'allure de la courbe est toujours exponentielle, avec une énergie d'activation $E_{4\infty}$ que nous avons trouvée égale à 233 cm^{-1} pour l'anthracène (ce qui conduit à une valeur de B de l'ordre de 3 700 cm^{-1}). Ajoutons également que la photoconductivité varie de la même manière en excitation ultraviolette ($S - S^*$) ou visible ($S - T^*$); ceci justifie notre première hypothèse.

C. *Fluorescence retardée excitée dans le visible* (schéma C). — Singh et Lipsett ont étudié cette fluorescence en fonction de la température [13]; ils ont trouvé le résultat remarquable représenté par la courbe du tableau; Siebrand l'a interprété en imaginant des trappes dont il ne précise pas l'origine [14]. Nos hypothèses nous permettent d'attribuer ces trappes aux niveaux $n = 1$, 2 et 3 de l'état triplet; les maximums, situés à 7,5, 35 et 192°K correspondraient respectivement aux énergies d'activation E_{34}, E_{24} et E_{14}. Si l'on choisit la valeur de B déjà proposée pour l'anthracène (3 700 cm^{-1}) on trouve : $E_{14} = 3\,470\ cm^{-1}$, $E_{24} = 694\ cm^{-1}$ et $E_{34} = 180\ cm^{-1}$; si l'on admet, d'autre part, que la trappe à 192°K correspond à $E_{14} = 3\,470\ cm^{-1}$, on prévoit les deux autres vers 10 et 38°K,

ce qui est conforme aux résultats de Singh et Lipsett. L'énergie d'activation et le maximum correspondant sont alors liés par la relation de Randall et Wilkins ([15]) :

$$E_{m-1} = 18\,T^0_{max}.$$

D. *Fluorescence retardée excitée dans l'ultraviolet* (schéma D). — Le tableau permet également de comprendre le mécanisme de ce phénomène ; s'il n'y a pas repiégeage, l'intensité de la fluorescence est proportionnelle à l'excitation ([15]) ; s'il y a repiégeage, la fluorescence est proportionnelle au carré de l'excitation ([16]).

E. *Thermoluminescence* (schéma E). — L'interprétation de ce phénomène qui semble avoir été découvert par Sharma ([17]) est immédiate. Le maximum de plus grande énergie trouvé pour le benzène est situé à 166°K ; il correspond à une énergie d'activation E_{14} de 3 000 cm^{-1} (166.18), conforme à l'analyse du spectre par Bénarroche qui a trouvé B = 3 220 cm^{-1} ([18]).

F. *Semi-conductivité avec trappes* (schéma F). — Ce phénomène a été découvert par Bree [([19]), ([20])] ; nous avons également vérifié que les trappes sont localisées à la surface en utilisant un anneau de garde. Il s'agit probablement de trappes du niveau triplet qui sont stabilisées par l'oxygène de l'air, car elles disparaissent dans le vide.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) B. Rosenberg, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1108.
(2) J. Kommandeur, G. Korinek et W. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 35, 1957, p. 998.
(3) J. Sharp et W. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 3657.
(4) P. Pesteil, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 661.
(5) M. Bénarroche, *Acta Phys. Polon.*, 26, 1964, p. 355.
(6) M. Bénarroche, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 2973.
(7) M. Bénarroche, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1606.
(8) A. Ciais et P. Pesteil, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 654.
(9) A. Ciais, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1145.
(10) P. Avakian, E. Abramson et Kepler, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1127.
(11) S. Singh, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 1164.
(12) P. Pesteil et J. P. Danoy, *Cryogenics*, 4, 1964, p. 331.
(13) S. Singh et F. Lipsett, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 1163.
(14) W. Siebrand, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 3951.
(15) J. T. Randall et M. H. Wilkins, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 184, 1945, p. 366.
(16) G. Garlick et A. Gibson, *Proc. Phys. Soc.* (London), 60, 1948, p. 574.
(17) J. Sharma, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 39.
(18) M. Bénarroche, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 876.
(19) A. Bree, P. Reucroft et W. Schneider, *Electrical conductivity in organic solids*, Interscience, 1962, p. 113.
(20) A. Bree et R. A. Kydd, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 1775.

(Laboratoire de Physique P. C. B. 1 ;
Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.)

COUCHES MINCES. — *Utilisation de la méthode de Van der Pauw pour la mesure sous vide de la résistivité, de la mobilité de Hall et de l'épaisseur d'une couche mince métallique* [1]. Note (*) de M. **Ingo Wilmanns**, transmise par M. Alfred Kastler.

On présente une méthode permettant la mesure sous vide de la résistivité, de la mobilité de Hall et de l'épaisseur d'une couche mince métallique, sans qu'il soit nécessaire de connaître avec précision les dimensions latérales de celle-ci.

Le coefficient de température de la résistivité est le même pour une couche mince et pour le métal massif correspondant, tout au moins pour des épaisseurs d qui ne sont pas beaucoup plus petites que le libre parcours moyen des électrons de conduction. La mesure de la résistance d'une couche mince métallique permet la détermination de sa résistivité si ses dimensions sont connues. Malheureusement, la mesure exacte de la géométrie « efficace » d'une couche est parfois difficile surtout lorsque celle-ci se trouve dans un système à vide, étant ainsi inaccessible. Van der Pauw [2] a montré qu'il est possible d'obtenir la résistivité d'un échantillon quelconque pourvu qu'il soit simplement connexe. Pour cela on fait deux mesures de résistance à partir desquelles on déduit le rapport ρ/d à un facteur constant et connu près (ρ, résistivité de l'échantillon). En effectuant quatre mesures de résistance à deux températures différentes il est donc possible de déterminer l'épaisseur d'un tel échantillon. En effet, on a la relation

$$\frac{\Delta R}{\Delta T}=\frac{\Delta \rho}{\Delta T}\,\frac{K}{d}, \tag{1}$$

où K et $\Delta T/\Delta \rho$ sont connues, tandis que $\Delta R/\Delta T$ est la quantité mesurée (R, résistance de l'échantillon). Si la couche est placée dans un champ magnétique B et si l'on passe un courant I à travers la couche on mesure une différence de potentiel ΔV telle que $\Delta V = (\mu_H B I \rho)/d$, μ_H étant la mobilité de Hall. En combinant deux mesures de résistance avec celle de ΔV on peut sans connaître l'épaisseur déterminer μ_H à une température donnée.

En résumé donc en effectuant uniquement des mesures électriques à une température donnée on détermine la mobilité de Hall μ_H, tandis que si les mesures sont effectuées à deux températures différentes on peut obtenir en plus l'épaisseur, la résistivité et la constante de Hall de la couche mince, sans qu'il soit nécessaire de connaître l'aire de celle-ci.

Nous avons appliqué le principe de la méthode de Van der Pauw à l'étude des couches minces de cuivre. Les échantillons utilisés avaient la forme représentée sur la figure, les contacts se faisant aux points A, B, C, D. Le courant arrivait et sortait par deux de ces points, les deux

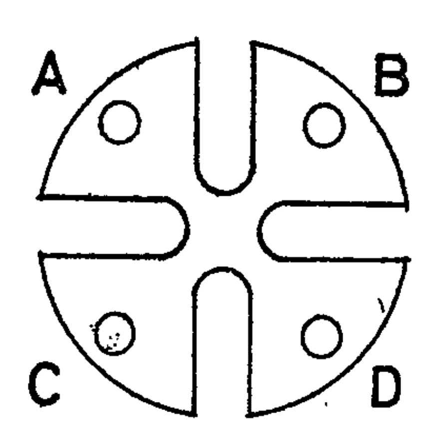
autres servant pour la mesure de la différence de potentiel. Il y a six façons différentes d'associer les quatre points deux à deux : quatre, dans lesquelles les points associés sont contigus et deux dans lesquelles les points associés sont diamétralement opposés. Les deux dernières servent à la mesure de la mobilité. L'avantage important de la méthode est de permettre un contrôle des résultats obtenus. En effet, on doit avoir

$$R_{AB,CD} + R_{BC,DA} + R_{AC,BD} = 0,$$

R désignant les rapports d. d. p./courant et les indices précisant la façon dont les quatre points sont associés deux à deux. A titre d'exemple, nous avons trouvé dans le cas d'une couche de cuivre d'épaisseur 200 Å :

$$R_{AB,CD} = -0{,}5472\ \Omega, \qquad R_{BC,DA} = -0{,}5764\ \Omega \qquad \text{et} \qquad R_{AC,DB} = -0{,}0277\ \Omega.$$

La relation (2) est vérifiée à 2 °/oo près. L'épaisseur a été obtenue à partir de mesures à la température ambiante et la température de l'azote



liquide à l'aide de la relation (1) et en utilisant pour la différence des résistivités celles du cuivre massif aux mêmes températures. Nous avons trouvé $d = 203$ Å alors que la mesure de l'épaisseur de la même couche par interférence aux rayons X donnait 198 ± 5 Å.

Pour la mesure de la mobilité de Hall les points de mesure sont diamétralement opposés et la mesure est effectuée avec et sans champ magnétique appliqué. La sensibilité que nous avons est telle qu'un champ $B = 100$ gauss est suffisant.

Les mesures étaient effectuées à l'aide d'un voltmètre différentiel type John Fluke 883 AB, d'un nanovoltmètre type Keithley 148 et une résistance étalon AOIP d'une valeur de 1 Ω. Étant donné que le nanovoltmètre a seulement servi comme indicateur de zéro, le voltmètre John Fluke limitait seul la précision des mesures.

La résistivité pour la couche de 200 Å était 5,09 μΩ.cm à la température ambiante, 3,60 μΩ.cm à la température de l'azote liquide et son coefficient de Hall était $R_H = -7{,}67 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}^3/\text{Cb}$. Pour le cuivre massif, les grandeurs correspondantes ont les valeurs suivantes : 1,70, 0,20 μΩ.cm et $-5{,}5 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}^3/\text{Cb}$. Si l'on suppose que les électrons de conduction sont réfléchis de façon diffuse aux surfaces de la couche mince, on trouve pour ceux-ci un libre parcours moyen $l = 220$ Å et une résistivité rési-

duelle due aux imperfections de la couche $\rho_{imp} = 1,75\ \Omega.\text{cm}$. Étant donné que cette couche n'a pas été recuite et qu'elle est très mince, il n'est pas étonnant de trouver une valeur de l deux fois plus petite que dans le métal massif parfait. Il est probable que la valeur de R_{H} trouvée pour la couche mince, et qui dépasse de 40 % celle relative au métal massif, est due, elle aussi, aux imperfections de la couche. Les contacts utilisés étaient réalisés à l'aide d'indium (contacts ohmiques) et ils ne permettaient pas le recuit des couches. Pour les couches recuites et étudiées ensuite à l'air, nous avons trouvé les valeurs de ρ_{imp} bien plus faibles.

Remarquons, pour finir, qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser des échantillons ayant la forme indiquée sur la figure. En effet, la forme géométrique de la couche mince étudiée n'a pas beaucoup d'importance pourvu que les contacts se trouvent près des bords de la couche et que leur aire totale a soit beaucoup plus petite que l'aire A de la couche. Par exemple, si $a/A \leq 0,01$ la précision des mesures ne sera pas affectée de plus de 1 %.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) Ce travail a bénéficié d'une subvention de l'Office of Scientific Research, O. A. R., par l'intermédiaire de son bureau Européen, United States Air Force.

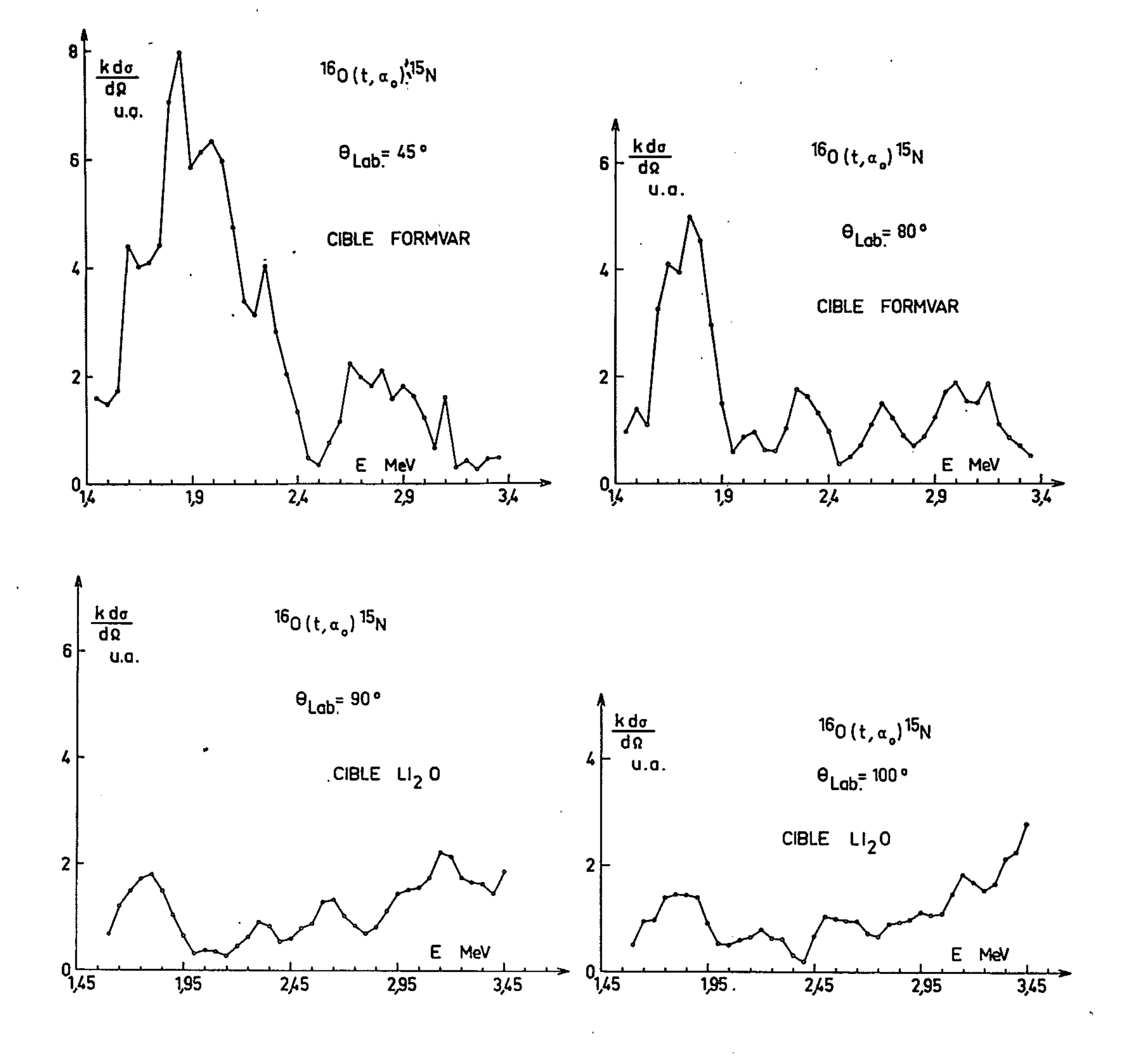
(2) L. J. Van der Pauw, *Philips Res. Repts.*, 13, 1958, p. 1-9.

(*Institut d'Optique*, 3, *boulevard Pasteur*, *Paris*, 15e.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des courbes d'excitation de la réaction* (t, α) *sur l'oxygène* 16 *entre* 1 *et* 3 MeV. Note (*) de MM. **Claude Gérardin**, **Michel Wéry**, **Raymond Seltz** et Mme **Denise Magnac-Valette**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons étudié les courbes d'excitation de la réaction $^{16}O(t, \alpha_0)^{15}N + 7{,}687$ MeV avec des tritons incidents d'énergie comprise entre 1,4 et 3,4 MeV. Parmi les maximums mis en évidence, on retrouve les résonances de ^{19}F obtenues dans $^{18}O + p$ par Scherrer [(2), (3)].

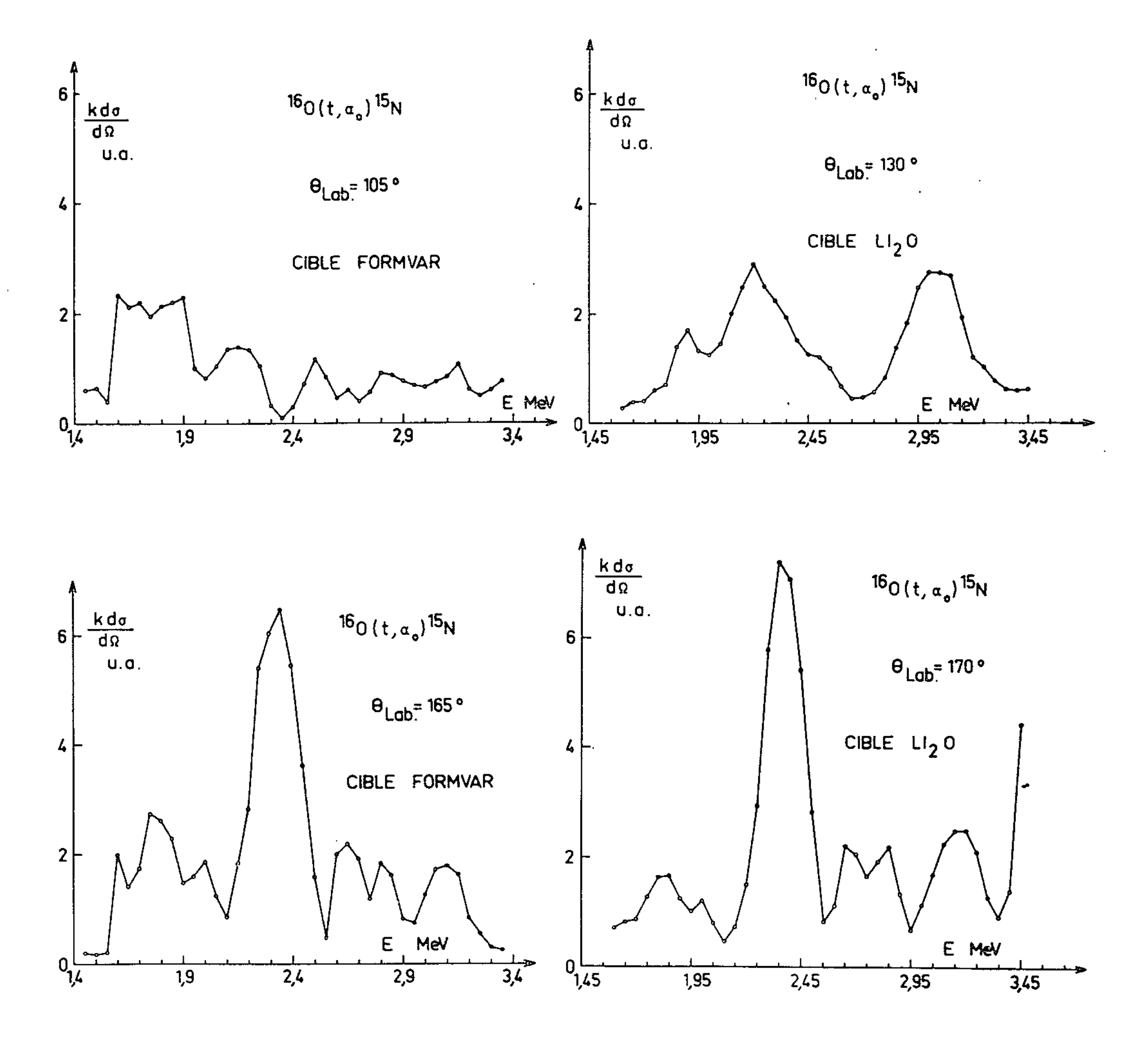
Courbes d'excitation de ^{19}F *par* $^{16}O(t, \alpha_0)^{15}N + 7{,}687$ MeV. — Nous avons étudié la courbe d'excitation de cette réaction à quatre angles simultanément avec deux cibles différentes, l'une de formvar autoportée (45; 80; 105 et 165°) et l'autre d'oxyde de lithium sur carbone (90; 100; 130 et 170°).



Notre dispositif expérimental est décrit dans une publication récente ([1]). Le travail a été effectué au Van de Graaff de 3 MeV du C.R.N. de Strasbourg qui a été spécialement équipé pour travailler en tritium. Les détecteurs de particules α sont des jonctions et les spectres sont analysés dans un analyseur à 4 096 canaux. L'ensemble expérimental a été vérifié en comparant les résultats obtenus avec $^{19}F(p, \alpha_0)^{16}O$ par Clarke et ceux donnés par notre dispositif. L'accord est excellent ([1]).

Les courbes sont normalisées pour une charge effective de 2.10^{-5} Cb. Les pas sont de 50 keV en énergie.

Résultats (*figures*). — Certains maximums n'apparaissent qu'à un angle ou à deux angles et il convient d'être circonspect vis-à-vis de l'existence de niveaux correspondants de ^{19}F. Par contre, les niveaux de 13,93 et 14,34 MeV apparaissent pratiquement à tous les angles (tableau). La comparaison avec les résultats donnés dans la littérature s'avère difficile, car seule l'équipe de Scherrer [([2]), ([3])] a recherché les niveaux de ^{19}F par le canal d'entrée $^{18}O + p$, mais dans une zone d'excitation un peu plus



basse. Les niveaux trouvés par Scherrer à 13,4, 13,9 et 14,4 MeV figurent parmi nos résultats dans la limite de nos barres d'erreurs.

Pour confirmer ce travail, il faudra donc attendre, entre autres, l'étude de l'excitation de ^{19}F par $^{16}O(t, p)^{18}O$.

Tableau des résultats expérimentaux.

Nos résultats.	Résultats de $^{18}O + p$ (Blaser et coll.).
13,07 ± 0,04	–
13,22 ± 0,09	–
13,40 ± 0,04	13,4
13,62 ± 0,08 (groupe)	–
13,80 ± 0,02 (douteux)	–
13,93 ± 0,02	13,9
14,07 ± 0,04	–
14,19 ± 0,03	–
14,34 ± 0,04	14,4

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) R. SELTZ, C. GÉRARDIN, M. WÉRY et D. MAGNAC-VALETTE, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 391.

(2) J. P. BLASER, F. BOEHM, P. PREISWERK, P. MARMIER et P. SCHERRER, *Helv. Phys. Acta*, 22, 1949, p. 598.

(3) J. P. BLASER, F. BOEHM, P. MARMIER et P. SCHERRER, *Helv. Phys.*, 24, 1951, p. 465.

(Basses énergies, Physique corpusculaire, C.R.N., rue du Loess, Strasbourg-Cronenbourg, 67.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Transitions à plusieurs quanta induites par un champ tournant dans un champ directeur modulé en amplitude.* Note (*) de MM. **Henri Ottavi** et **Roland Ribotta**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une expérience de résonance nucléaire sur un échantillon liquide en écoulement, on utilise un champ alternatif d'amplitude variable, parallèle au champ statique. On peut exciter la résonance par application d'un champ transversal tournant à certaines vitesses.

On étudie expérimentalement l'intensité du signal de résonance en fonction de l'intensité du champ alternatif, pour une intensité donnée de champ tournant transversal. Les résultats obtenus sont bien conformes aux prévisions théoriques.

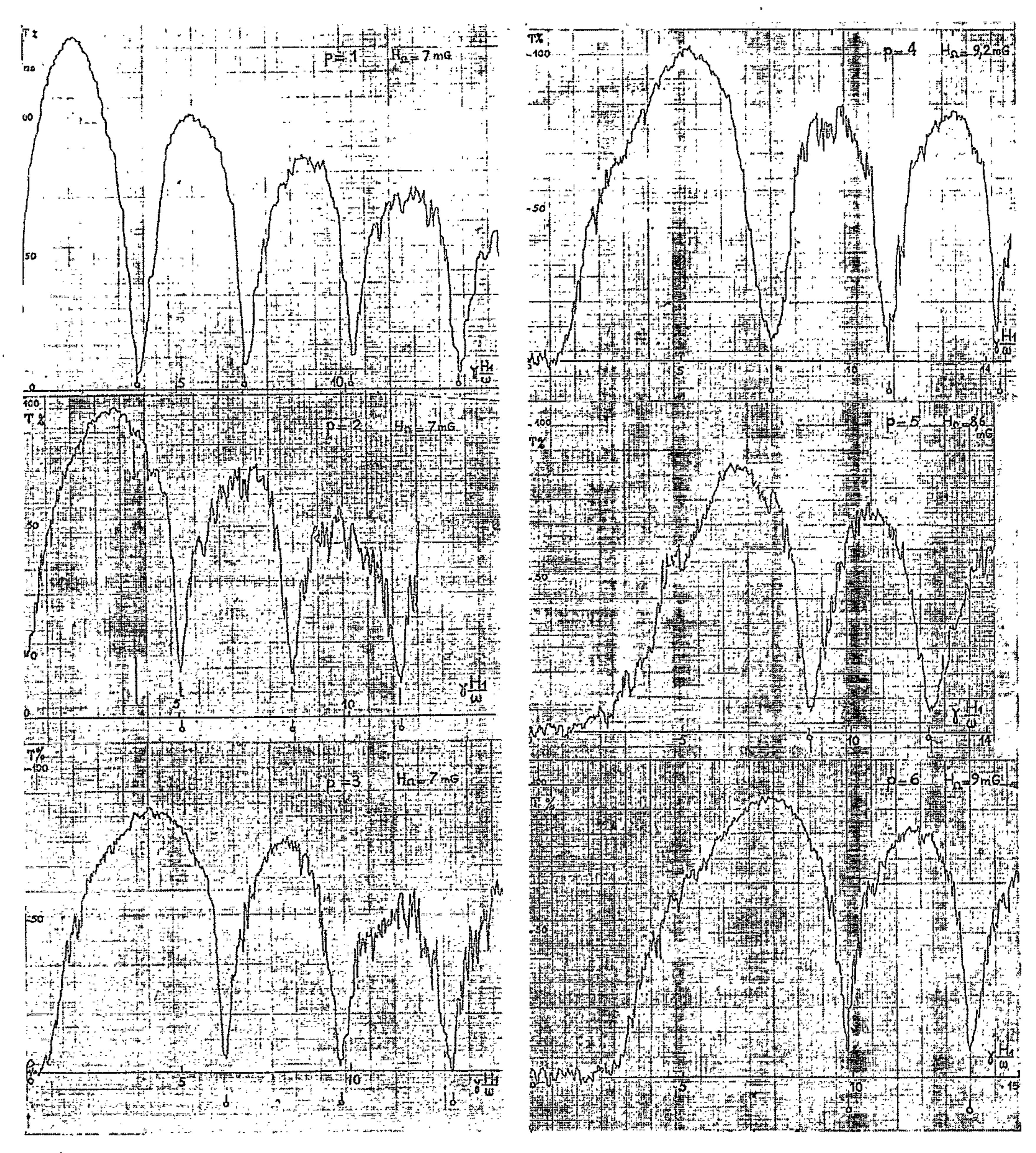
1. *Principe de l'expérience. Étude théorique.* — Les moments nucléaires sont soumis à un champ statique $\vec{H}_0$ dirigé suivant la direction $\vec{Oz}$, et à un champ radiofréquence $\vec{h}_1 = \vec{H}_1 \cos \omega t$ parallèle à $\vec{H}_0$, et d'amplitude éventuellement considérable. On peut exciter la résonance à l'aide d'un faible champ tournant transversal $\vec{h}_\Omega$ de vitesse angulaire Ω. Il apparaît des résonances pour $\Omega = \omega_0 \pm p\omega$ $[\omega_0 = -\gamma H_0]$ (1). Il est possible de donner une théorie simplifiée des phénomènes, valable pour un champ $\vec{h}_1$ d'amplitude quelconque, et un champ $\vec{h}_\Omega$ faible.

Considérons un noyau de moment $\vec{M}_0$ soumis aux champs $\vec{H}_0$ et $\vec{h}_1 = \vec{H}_1 \cos \omega t$ rigoureusement alignés selon $\vec{Oz}$. Le moment magnétique $\vec{M}_0$ précessionne librement autour de la direction $\vec{Oz}$ et sa vitesse angulaire est modulée car le champ directeur est modulé en amplitude :

$$\omega(t) = -\gamma (H_0 + H_1 \cos \omega t).$$

Le phénomène est analogue à la modulation sinusoïdale en fréquence d'une onde sinusoïdale. La projection sur le plan xOy du moment $\vec{M}_0$ est un vecteur tournant à la vitesse $\omega(t)$ et peut être décomposée en une double infinité de vecteurs tournant à des vitesses $\omega_0 \pm p\omega$. L'amplitude de la composante d'ordre p est donnée par la fonction de Bessel de première espèce d'ordre p, de la variable $[\gamma (H_1/\omega)]$ (indice de modulation).

On peut admettre qu'il est possible d'entretenir le mouvement de précession grâce à un champ tournant autour de $\vec{H}_0$ avec une des vitesses angulaires $\omega_0 \pm p\omega$: il y aura résonance. La puissance cédée par le champ tournant excitateur au moment nucléaire est alors proportionnelle à l'intensité de ce champ tournant, et à l'intensité de la composante qui tourne à la même vitesse.



Enregistrement du taux $T = \Delta M_z/M_{z_0}$ de dépolarisation du liquide en fonction de l'intensité du champ alternatif $\vec{h}_1$ parallèle au champ statique $\vec{H}_0$ ($\vec{h}_1$ de fréquence $\omega/2\pi = 140$ Hz; H_0 tel que $\omega_0/2\pi = -\gamma H_0/2\pi = 2\,400$ Hz).

Les transitions sont induites par un champ alternatif transversal $\vec{h}_\Omega$ de pulsation Ω et d'amplitude fixée, pour $\Omega = \omega_0 \pm p\omega$, avec ici $p = 1, 2, 3, 4, 5, 6$. La position théorique de chaque zéro de J_1, J_2, J_3, J_4, J_5, J_6 est indiquée par le signe ϕ.

Au lieu d'un champ tournant à la vitesse $\Omega = \omega_0 \pm p\omega$, nous utilisons un champ alternatif excitateur $\vec{h}_\Omega = \vec{H}_\Omega \cos \Omega t$. Ce champ a deux composantes tournant autour de $\vec{H}_0$ aux vitesses $+\Omega$ et $-\Omega$, et d'amplitude $H_\Omega/2$.

Supposons que la composante $+\Omega$ entretienne le mouvement de précession. Dans le cas général la composante tournant à $-\Omega$ ne fait pas

partie du spectre des vitesses du moment magnétique, et n'intervient donc pas dans l'intensité de la résonance. L'intensité de l'excitation sera alors proportionnelle à $(H_\Omega/2)\ J_p[\gamma(H_1/\omega)]$.

2. *Dispositif expérimental.* — L'expérience est réalisée en champ faible. Les noyaux (protons de l'eau) sont prépolarisés dans un champ de 15 kgauss environ [2]. Le champ $\vec{H}_0$ est obtenu par superposition au champ terrestre local, d'un champ créé par une paire de bobines d'Helmholtz. Ce champ $\vec{H}_0$ correspond à une fréquence $f_0 = 2\,400$ Hz.

Le champ $\vec{h}_1$ est créé par une paire de bobines coaxiales aux précédentes et alimentées par un générateur de puissance. Le champ excitateur $\vec{h}_\Omega$ est créé par des bobines dans un plan parallèle à l'axe des bobines de champs $\vec{H}_0$ et $\vec{h}_1$. Cet ensemble constitue le système dit « excitateur » [1].

On observe dans un système à résonance classique appelé « analyseur » (fréquence de résonance : 21 kHz), la dépolarisation relative $T = \Delta M_z/M_z$ du liquide après passage dans l'excitateur. Cette dépolarisation produite par la résonance dans l'excitateur se traduit par une diminution du signal de résonance dans l'analyseur. Cette méthode de détection a pour avantage de réaliser un découplage total entre l'émission à très fort niveau (h_1) et la réception à faible niveau.

De plus elle nous a permis d'observer des résonances à des fréquences très basses, jusqu'à 1 Hz. Cependant la mesure de $\Delta M_z/M_{z_0}$ n'est pas linéaire par rapport à l'excitation de la résonance dans le premier système.

3. *Résultats obtenus.* — Dans l'analyseur on se cale sur le sommet de la raie de résonance et le signal obtenu, proportionnel à la composante $\vec{M}_z$ de la polarisation magnétique, est enregistré en fonction de l'amplitude du champ de modulation $\vec{h}_1$ pour une amplitude de $\vec{h}_\Omega$ donnée. On vérifie que les résonances se produisent pour $\Omega = \omega_0 \pm p\omega$ avec $\omega_0/2\pi = 2\,400$ Hz et $\omega/2\pi = 140$ Hz.

Pour une valeur choisie de Ω on se cale dans l'excitateur sur le sommet de la raie. On peut ainsi enregistrer directement les courbes correspondant à $(H_\Omega/2)\,|\,J_p[\gamma\,(H_1/\omega)]\,|$ (*fig.*), en envoyant le signal proportionnel à $\vec{M}_z$ sur l'entrée Y d'un enregistreur XY, et une tension continue porportionnelle à $\vec{H}_1$ sur l'entrée X.

Dans l'expérience, les vitesses du champ tournant correspondent à $\Omega = \omega_0 + p\omega$ avec $p = 1, 2, 3, 4, 5, 6$. Sur ces enregistrements altérés par les instabilités du sommet de la raie Ω sur laquelle on est calé, on retrouve l'allure générale des fonctions de Bessel, et avec une bonne approximation, la position des maximums et des minimums.

Une étude relative au cas $\Omega = \omega$, et à son application dans un spectromètre sensible à de faibles champs statiques transversaux sera traitée dans une prochaine Note.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) POMMIER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4016.

(2) HENNEQUIN, *Thèse*, Masson, Paris, 1961.

(*Faculté des Sciences, Institut d'Électronique, Bâtiment* 220, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

MÉTALLURGIE. — *Déformation plastique superficielle révélée par les précipités des alliages légers au microscope électronique à émission.* Note (*) de MM. **Noboru Takahashi**, **Hiroshi Tomita** et **Jean-Jacques Trillat**, Membre de l'Académie.

En profitant des précipités préférentiels des alliages légers qui se forment le long des lignes de glissement, des dislocations, des joints de grains, etc., on a observé au microscope électronique à émission la déformation plastique superficielle due au fini mécanique. Autour d'une rayure faite par une lame de rasoir, on distingue deux régions déformées dont l'une est située à côté de la rayure où apparaissent des lignes de glissement et des grains polygonisés et dont l'autre est située au fond de la rayure où une déformation complexe et parfois un glissement multiple en zigzag peuvent être observés.

Il est bien connu qu'une structure régulière géométrique appelée figure de Widmanstätten se développe quand des alliages sursaturés produits par trempe après mise en solution sont recuits dans des conditions convenables. Ce fait est dû à une relation d'épitaxie entre les précipités et la matrice. La figure de Widmansttäten pour un échantillon massif se

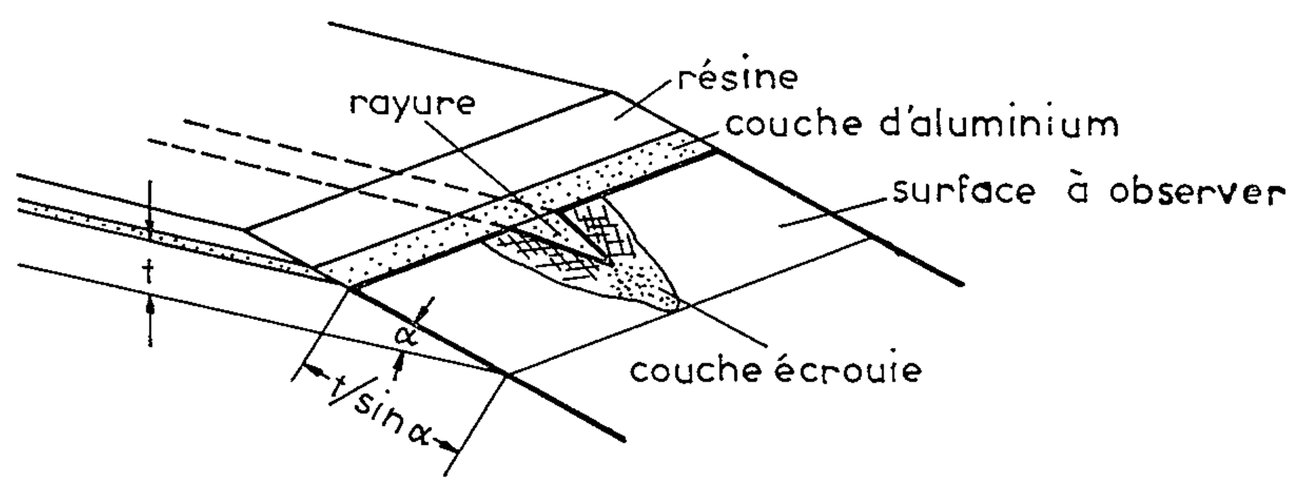


Fig. 1.

compose, en général, de plaquettes croisées avec des angles déterminés suivant la relation d'épitaxie et l'orientation cristallographique de la surface de l'échantillon. Elle varie selon l'espèce des alliages utilisés dans des expériences.

Nous avons trouvé que le travail de polissage mécanique exerce un effet remarquable sur le mode de développement de ces précipités ([1]). En effet, il n'apparaît pas de figure normale de Widmanstätten dans une couche superficielle fortement perturbée par le polissage mécanique. L'étude de cet effet en lui-même est très intéressant, mais, dans ce travail, on a cherché à l'utiliser pour éclaircir le mode de déformation plastique dans une couche superficielle écrouie; les plaquettes de ces précipités se développent en effet de façon préférentielle le long des lignes de glissement, des dislocations et des joints de grains et leurs plans sont parallèles à

certains plans de la matrice qui ont des rapports déterminés avec les plans de glissement de la matrice. Ces derniers sont des plans {111} dans le cas des alliages d'aluminium riche en aluminium.

Trois sortes d'alliages : Al-4 % Cu, Al-10 % Mg, Al-25 % Ag ont été choisis dans ce but. Les échantillons sont des blocs de 5 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur. Les conditions de traitement thermique sont de 3 h à 540°C, 5 h à 450°C et 3 h à 570°C respectivement pour une mise en solution, et de 1 h à 360°C, 24 h à 200°C et 1 h à 300°C respectivement

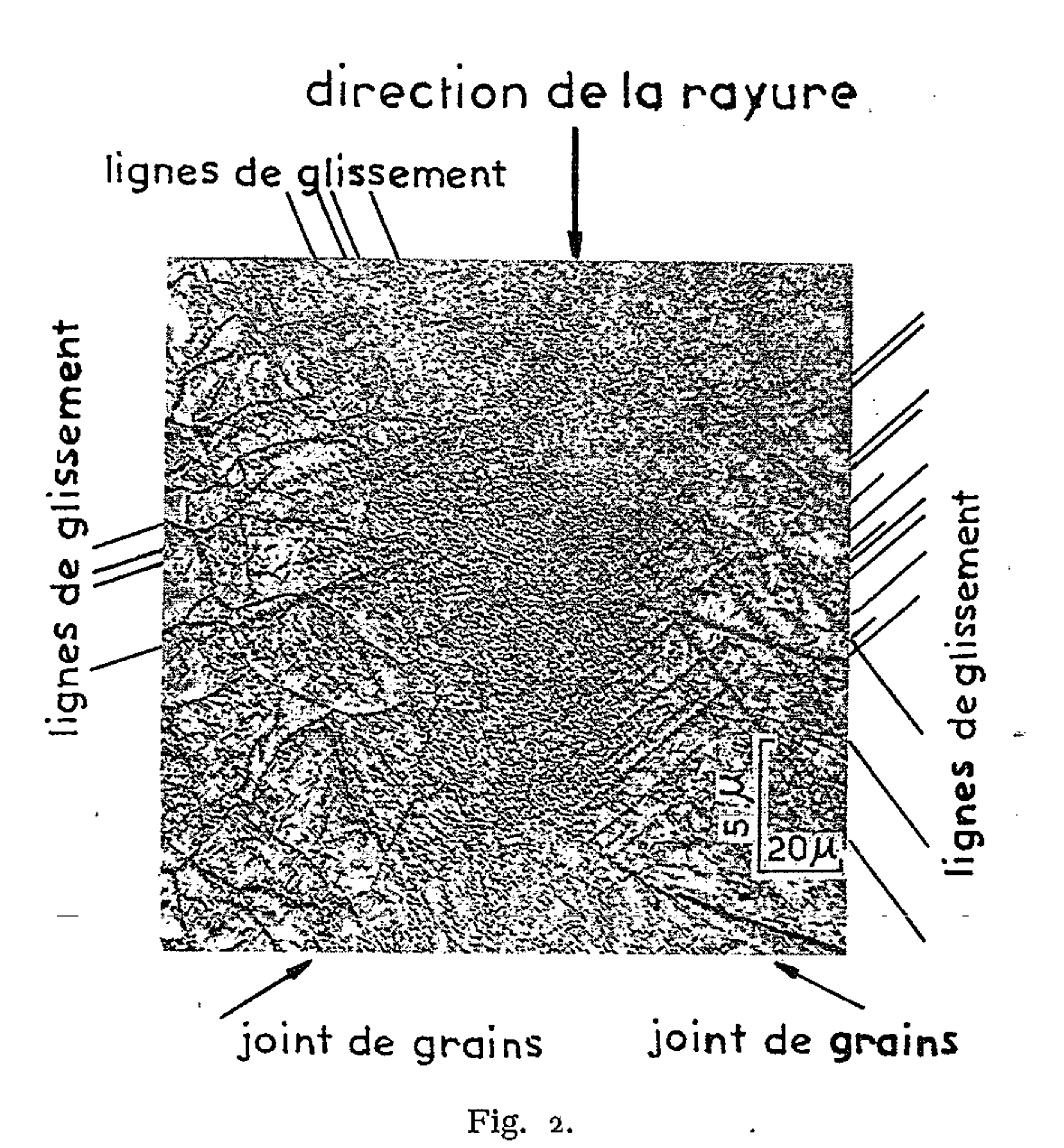


Fig. 2.

pour un recuit après trempe dans de l'eau froide. Après avoir tracé des rayures avec une lame de rasoir sur la surface de l'échantillon sursaturé par trempe après la mise en solution, on évapore des films d'aluminium assez épais pour protéger la surface et l'on enrobe le tout dans une résine artificielle. On coupe ensuite la surface de l'échantillon obliquement (2) avec un appareil de superfini, ce qui permet de réduire au minimum l'épaisseur de la couche écrouie sur la surface de coupe grâce à la douceur de l'opération de fini superficiel. On polit électrolytiquement la surface de coupe de façon à éliminer suffisamment la couche écrouie qui pourrait éventuellement résulter de cette coupe.

On recuit l'échantillon jusqu'à ce qu'on obtienne des précipités de Widmanstätten selon les conditions indiquées ci-dessus. La surface de coupe est ensuite attaquée légèrement par une solution 1 N de NaOH

pendant 30 s et observée au microscope électronique à émission JEM-E 3 utilisant le bombardement ionique pour l'émission d'électrons secondaires.

On peut ainsi observer la couche écrouie agrandie suivant la relation $t/\sin\alpha$, t, épaisseur de cette couche; α, inclinaison de la surface de

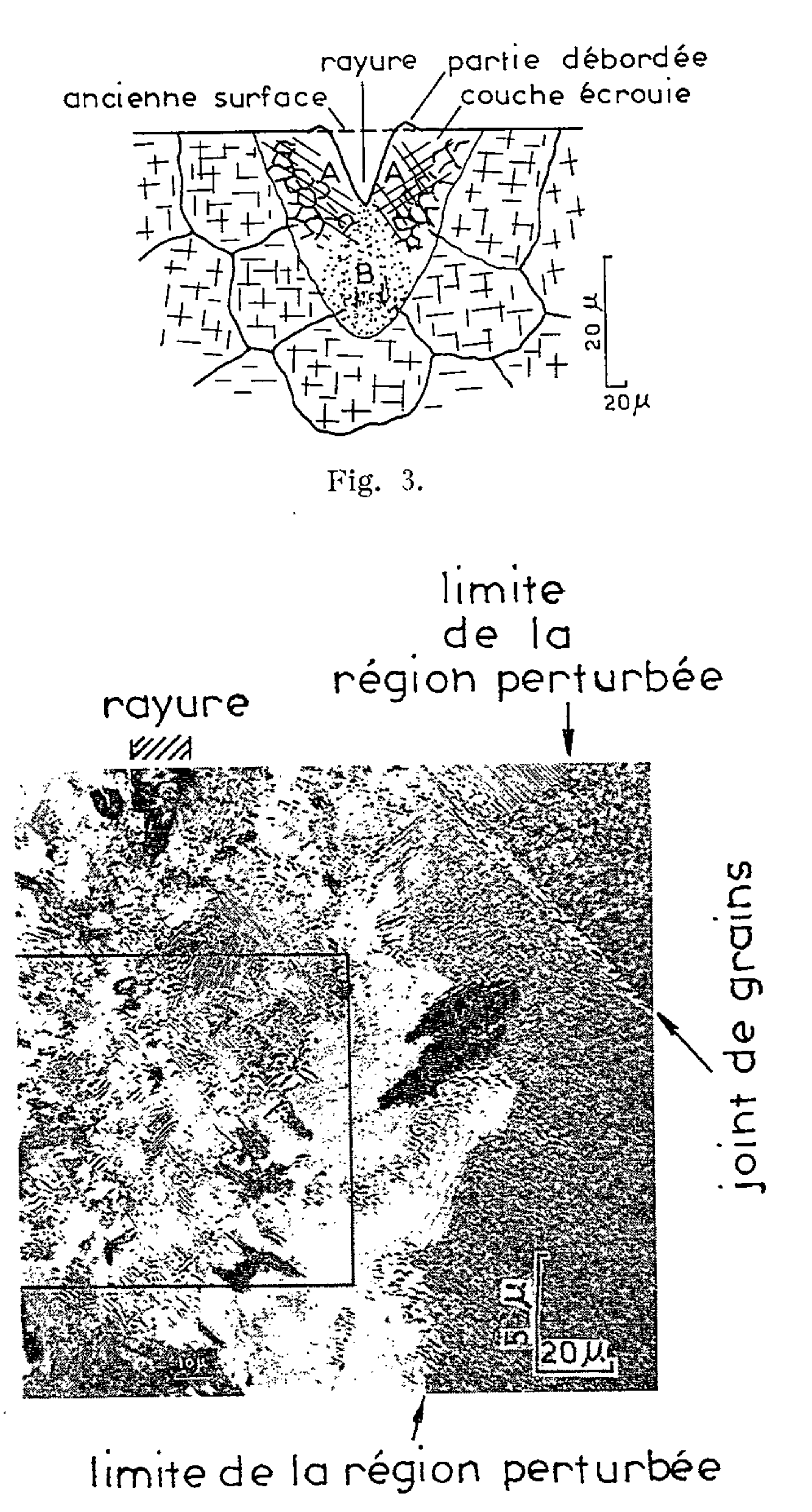


Fig. 3.

Fig. 4.

coupe par rapport à la surface de la matrice qui est de l'ordre de 10° (*fig.* 1).

Dans le cas de l'alliage Al-4 % Cu, les plans des plaquettes de phase θ' (Widmanstätten) sont parallèles aux plans {100} de la matrice; on sait que ces plaquettes se développent de façon préférentielle le long des joints de grains et des lignes de glissement. La figure 2 en montre un exemple.

On observe des précipités globulaires dans la partie centrale correspondant à l'emplacement de la rayure et à côté de celle-ci des lignes de glissement et des régions polygonisées qui sont décorées toutes les deux par les précipités. Toute la région représentée sur la figure 2 correspond à la zone écrouie indiquée dans la figure 3.

Il est intéressant de signaler que le mode de déformation est différent dans les deux régions A et B de la couche perturbée; dans la région B où la force de compression est prépondérante, il apparaît beaucoup de petits globules au lieu de plaquettes tandis que dans la région A où la force de cisaillement est prédominante, apparaissent des lignes de glissement ainsi que des grains polygonisés décorés par les plaquettes de phase θ'. Sur la figure 2, on observe principalement des lignes de glissement à droite et des grains polygonisés à gauche, mais on voit très souvent une combinaison de ces deux structures au voisinage de la rayure. Il n'apparaît pas encore clairement pourquoi la structure normale de Widmanstätten ne s'accroît pas dans la couche écrouie, mais on peut dire dès maintenant qu'il existe des régions fortement perturbées au fond de la rayure qui empêchent le développement de la structure normale de Widmanstätten. Ce serait le cas pour diverses sortes de finis superficiels mécaniques, même lorsque les rayures sont plus fines que dans le cas présent.

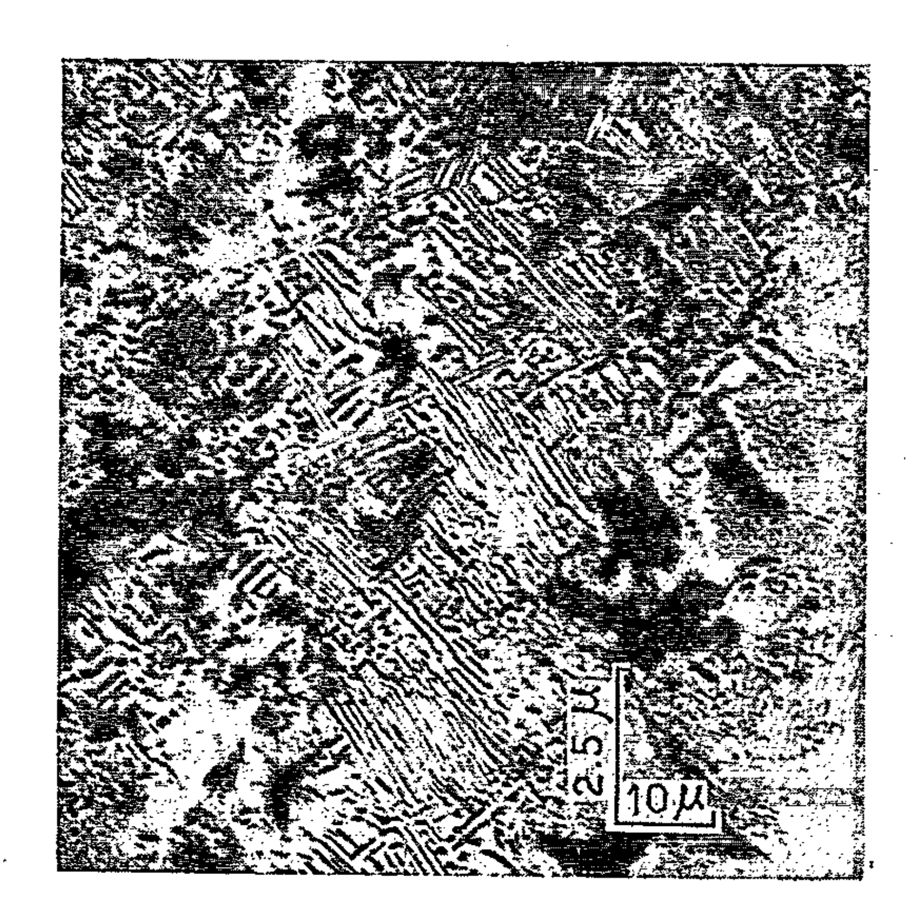


Fig. 5.

Les précipités de phase γ' pour l'alliage Al-25 % Ag montrent plus clairement ce phénomène. Dans ce cas, les plans des plaquettes sont parallèles aux plans {111} qui sont les plans de glissement de la matrice. Par conséquent, les directions des plaquettes qu'on observe sur une micrographie électronique s'accordent avec la direction des lignes de glissement.

La figure 4 en montre un exemple. On y voit clairement une région perturbée correspondant à celle indiquée sur la figure 1. La figure 5 est l'image agrandie de la région encadrée dans la figure 4 qui représente le mode de déformation plastique de la région B dans la figure 3. On peut dire que de nombreux petits glissements ont l'apparence de zigzag dus à de grandes forces de compression le long de la trace d'une rayure formée par le travail mécanique superficiel. La dimension d'un des glissements en zigzag est de l'ordre de $1 \sim 2\,\mu$. Dans la région correspondant à A de la figure 3, on observe des plaquettes très longues ou courbées selon les cas, ce qui indique qu'il apparaît des lignes de glissement assez régulières à côté de la rayure.

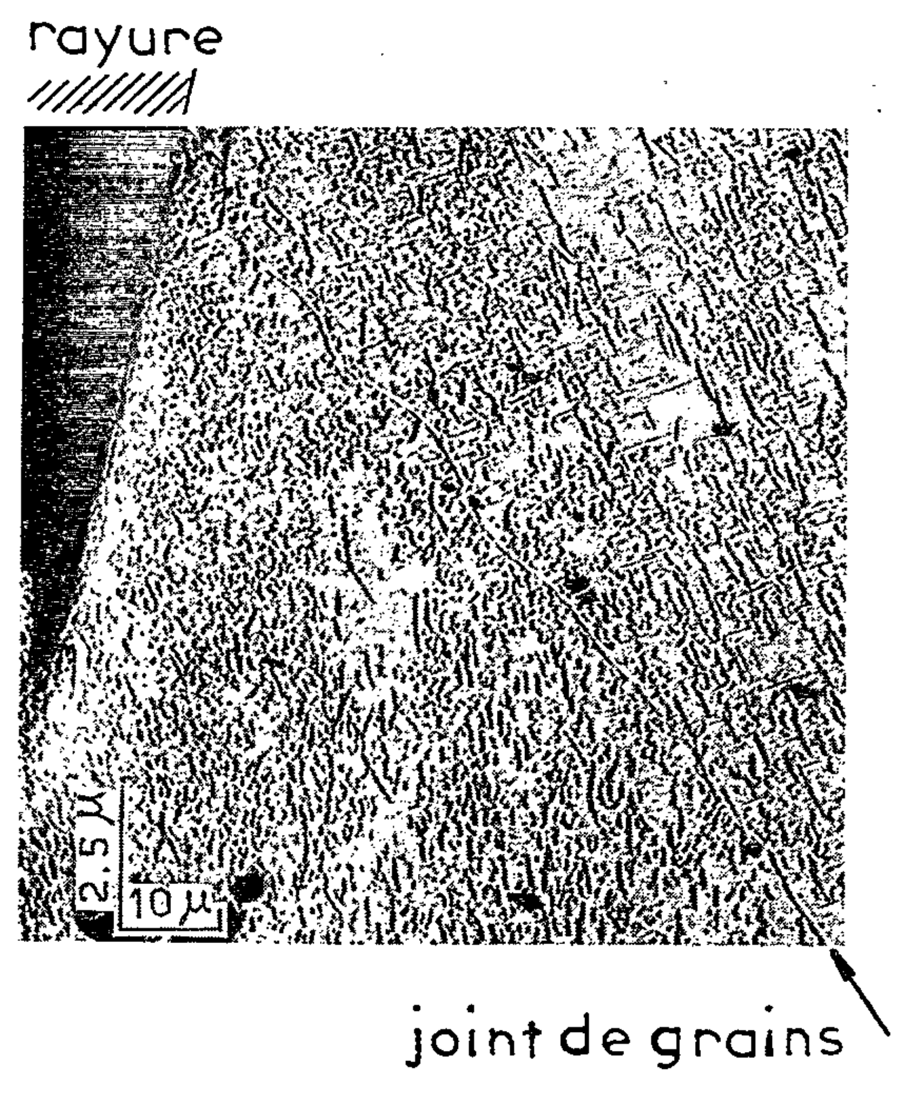


Fig. 6.

Pour l'alliage Al-10 % Mg, la différence entre la région A et B n'est pas aussi nette, mais on peut observer de petits globules tout près de la rayure, tandis qu'il existe des précipités montrant une figure de Widmanstätten dans la région non perturbée (*fig.* 6).

Il est probable que la nature des constituants de l'alliage d'aluminium modifie le mécanisme de déformation plastique étant donné la différence de comportement de ces atomes dans le réseau cristallin de l'aluminium. La différence des précipités a aussi un effet remarquable sur le mode de décoration des régions déformées plastiquement. Mais l'on peut dire qu'il existe une différence de déformation plastique entre la région située à côté et celle située au fond d'une rayure, différence qui est due à la différence des forces qui s'exercent.

Il est bien connu grâce à la diffraction électronique qu'il existe une structure fibreuse du type cisaillement dans les couches superficielles et une structure du type compressif ou de laminage dans les couches profondes de la région de l'échantillon perturbée par l'opération de fini superficiel mécanique. Les résultats fournis par la microscopie électronique à émission s'accordent bien qualitativement avec ce fait. La déformation plastique consisterait principalement en un glissement, mais la matière qui se trouve au fond d'une rayure ne pouvant pas sortir ailleurs, resterait sous forme de cristaux écrasés tandis que la matière superficielle pourrait déborder au-delà de l'ancienne surface comme le montre la figure 3. Il apparaît nécessaire d'étudier la déformation plastique qui se produit dans une région profonde dans le cas du fini mécanique superficiel; la compression réelle exercée dans la partie B est très importante même si la pression moyenne exercée à la surface d'un échantillon est très faible, compte tenu du fait que le contact entre deux surfaces des solides est réduit à un point (3).

Des résultats plus détaillés feront l'objet d'une publication dans une autre revue.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) N. Takahashi et H. Kosuge, *Special Technical Publication*, n° 317, A.S.T.M., 1962, p. 167.

(2) P. A. Jacquet, *Rev. Métall.*, 52, 1955, p. 307.

(3) Ces travaux ont bénéficié de l'aide financière du Ministère de l'Éducation Nationale du Japon et de la Société d'Encouragement de Recherches des Alliages Légers (Osaka, Japon). L'Institut des Recherches des Alliages Légers du Japon a aidé à la préparation des échantillons; la Compagnie Japan Electron Optics Laboratory a permis l'utilisation de son microscope électronique JEM-E 3.

(*Laboratoire de Rayons X du C.N.R.S., Bellevue, Seine-et-Oise* et *Laboratoire de Métallurgie, Université de Yamanashi, Kofu, Japon.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés électriques des bioxydes de rhénium.* Note (*) de M. **Pierre Gibart**, présentée par M. Louis de Broglie.

La variation de la conductibilité des bioxydes de rhénium en fonction de la température a été étudiée. Le caractère conducteur métallique de ReO_2 a été mis en évidence.

Nous avons établi précédemment [1] le caractère conducteur électronique de ReO_2 monoclinique, ce caractère métallique de la conductibilité des bioxydes de rhénium a été confirmé depuis [2]. Nous avons effectué — sur les deux variétés de ReO_2 — des mesures de résistance en fonction de la température.

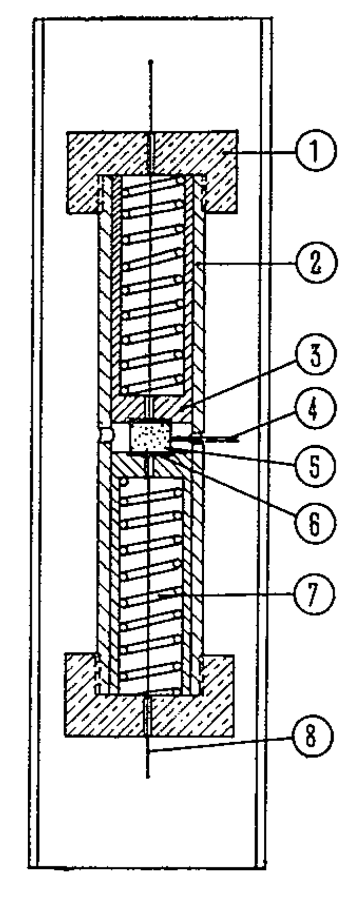


Fig. 1.

Les bioxydes de rhénium utilisés pour ces mesures ont été préparés par décomposition thermique du perrhénate d'ammonium, de pureté garantie 99,99 % (NH_4ReO_4 Light and Co. Ltd.). Nous avons contrôlé les oxydes — état de valence et structure — par analyse chimique, selon la méthode de Tribalat [3], et par radiocristallographie. Les oxydes sont suffisamment purs pour qu'on puisse envisager des mesures de conductibilité valables. Les oxydes ainsi obtenus se présentent sous forme de poudre. Pour réduire au maximum les résistances de contact intergrains, la poudre d'oxyde est comprimée sous forme de pastille sous une pression de 15 t/cm², puis chauffée à 275 ou 675°C (suivant la variété cristalline) pendant plusieurs mois. Ce traitement ne modifie pas la structure de l'oxyde.

Il importe de faire quelques réserves quant à la signification de la résistance mesurée. Seules les mesures effectuées sur des monocristaux sont rigoureuses. Le frittage a pour effet de diminuer considérablement les résistances de contact intergrains, mais cette méthode favorise une orientation préférentielle des cristaux anisotropiques dans la direction de la compression. Cependant, il est admis ([4]) que les mesures de résistance d'une poudre d'oxyde frittée permettent de déterminer le type de conduction de l'oxyde considéré. Nous nous sommes surtout attachés à mesurer des variations de conductibilité en fonction de la température, plutôt qu'à déterminer des valeurs absolues.

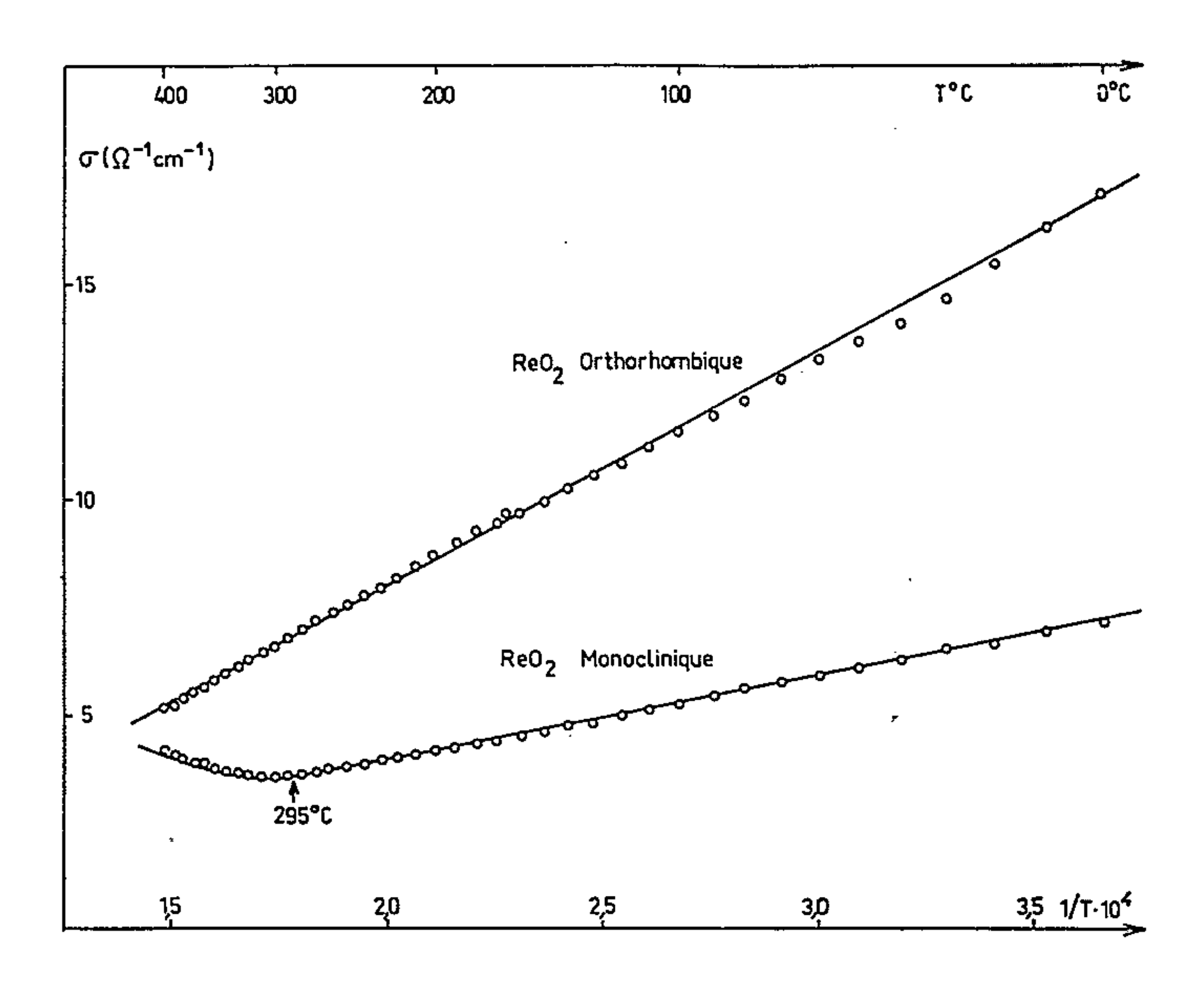


Fig. 2.

Au cours des mesures, la pastille d'oxyde est serrée entre deux électrodes en platine. La cellule de mesure (*fig.* 1) est composée d'une armature cylindrique en laiton (2) aux extrémités de laquelle viennent se visser deux écrous (1).

La pastille d'oxyde (5) est maintenue entre les deux électrodes (6) à l'aide de deux ressorts (7) qui s'adaptent à l'intérieur d'un porte-électrode en verre pyrex. Un thermocouple (4) s'adapte à 1 mm de la surface de la pastille. Les mesures ont été effectuées sous vide (10^{-5} à 10^{-4} mm de mercure) pour éviter l'effet parasite provoqué par l'adsorption superficielle des gaz, et pour éviter l'oxydation de ReO_2 à haute température. Pour mesurer les résistances, nous avions tout d'abord utilisé un pont de Wien, muni d'une terre de Wagner ([1]), d'une sensibilité de $5.10^{-3}\ \Omega$. Nous avons observé un coefficient de température positif pour les deux variétés de ReO_2. Nous avons repris nos mesures avec un pont de Maxwell

(Booton, modèle 63 H), d'une sensibilité de $10^{-4}\ \Omega$ à une fréquence de 5 000 Hz. Ce dispositif expérimental permet de tracer les courbes $\sigma = f(T)$.

ReO_2 orthorhombique présente une conductibilité élevée ($14,5\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 300°K) de type métallique. La conductibilité est proportionnelle à T^{-1} dans un large domaine de température : de 0 à 400°C (*fig.* 2). Le dispositif expérimental ne nous a pas permis d'effectuer des mesures de résistance suffisamment précises à basse température.

ReO_2 monoclinique présente également une conductibilité de type métallique. La conductibilité est proportionnelle à T^{-1} de 0 à 300°C. La courbe $\sigma = f(1/T)$ présente un changement de pente à 295°C, qui correspond à la transformation : ReO_2 monoclinique $\rightarrow$ ReO_2 orthorhombique. Cette transformation est irréversible.

Delafosse et Holderic ([2]) ont mesuré des conductibilités beaucoup plus faibles : $76.10^{-3}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ pour ReO_2 orthorhombique, au lieu de $14,5\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$. De plus, ces auteurs ont observé des coefficients thermiques pratiquement nuls, alors que nous avons observé que les deux variétés de ReO_2 suivent la loi classique des conducteurs de type métallique. Ces écarts tiennent au fait que nous avons effectué nos mesures sur des échantillons frittés, et non sur des poudres.

L'interprétation de ces résultats peut être envisagée à partir des travaux de Goodenough ([5]), et l'on montre ([6]) que le caractère métallique de ReO_2 résulte de l'occupation partielle de bandes d'électrons collectifs. L'interprétation détaillée de ces résultats fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

([1]) P. Gibart et J. Brenet, Société chimique de France, Section de Strasbourg, séance du 5 février 1965 (*Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, 1965, p. 1274).

([2]) D. Delafosse et J. Holderic, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2505.

([3]) S. Tribalat, Communication privée.

([4]) N. B. Hannay, *Rendiconti della Scuola Internazionale di Fisica « E. Fermi »*, 22, 1961, p. 409.

([5]) J. B. Goodenough, *Colloque international du C. N. R. S. sur les composés oxygénés des éléments de transition à l'état solide*, Bordeaux, septembre 1964 (*Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1965, p. 1200).

([6]) J. B. Goodenough, Communication privée.

(*Laboratoire d'Électrochimie et Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences, 2, rue Gœthe, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Électrodes aux carboxylates mercureux.* Note (*) de MM. **Jacques Chauchard** et **Jean Gauthier**, présentée par M. Paul Pascal.

On a étudié des électrodes aux carboxylates mercureux (formiate, acétate, propionate) dans un intervalle important de concentration en anions carboxyliques. On a pu déterminer pour chacune le potentiel normal à 25,0°C, ainsi que le produit de solubilité des carboxylates mercureux.

En vue de déterminations de concentrations en ions carboxyliques, on a étudié trois électrodes aux carboxylates mercureux. Seule l'électrode à l'acétate mercureux a déjà été étudiée, avec la chaîne de conducteurs suivante :

$$Hg, \quad Hg_2(CH_3CO_2)_2, \quad HCH_3COO.$$

Les mesures de W. D. Larson et F. H. Mac Dougall [1] ont été effectuées dans des solutions dont la concentration en acide acétique variait de 0,05 à 2,06 M. La constante d'acidité de cet acide étant de $1,78.10^{-5}$, il en résulte que l'électrode avait été étudiée dans un domaine assez restreint de concentration en ions acétiques. La publication de ces auteurs fait état des travaux antérieurs.

Le formiate mercureux a été préparé par les méthodes de Göbel [2] et de Varet [3] (pratiquement identiques), qui consistent à dissoudre l'oxyde mercurique HgO dans de l'acide formique et à décomposer par la chaleur le formiate mercurique soluble formé.

L'acétate et le propionate mercureux ont été obtenus par double décomposition entre l'acétate ou le propionate de sodium et le nitrate mercureux.

Pour faire varier les concentrations en ions carboxyliques, nous n'avons pas utilisé les acides eux-mêmes, mais des solutions aqueuses des sels de sodium correspondants.

Les mesures de potentiel ont toutes été effectuées à 25,0 ± 0,05°C, grâce à l'emploi d'un potentiomètre MECI et d'un ultrathermostat.

Les électrodes ont été réalisées suivant le schéma classique des électrodes au calomel. Toutefois, le sel mercureux (imbibé chaque fois de la solution correspondante, de concentration variable d'une électrode à l'autre) a été recouvert de cette même solution gélifiée par 2 % d'agar-agar, ce qui stabilisait mécaniquement la partie active (Hg, Hg_2A_2) de l'électrode au cours des manipulations.

Les électrodes à l'acétate et au propionate se sont révélées extrêmement stables du point de vue potentiel; après la mise en équilibre du système (ce qui nécessitait environ une semaine, durant laquelle le potentiel n'était pas fixe), les valeurs obtenues pour une même électrode ne variaient que d'une fraction de millivolt. Des mesures effectuées à plusieurs mois d'écart ont confirmé cette stabilité.

Les électrodes au formiate ont une stabilité qui n'excède pas un mois, ceci est certainement dû à la décomposition chimique du formiate mercureux en mercure (noircissement), gaz carbonique et acide formique.

Le potentiel de ces électrodes est donné par la relation

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \log_e (Hg_2^{++}).$$

Soit (A^-) l'activité des ions formiques, acétiques ou propioniques; le produit d'activité des différents carboxylates mercureux s'écrit

$$(A^-)^2 (Hg_2^{++}) = P.$$

On a donc

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \log_e \frac{P}{(A^-)^2} = E_0 + \frac{RT}{2F} \log_e P - \frac{RT}{F} \log_e (A^-).$$

Remplaçons l'activité par le produit γc, γ étant le coefficient d'activité et c la concentration; il vient

$$E = \left(E_0 + \frac{RT}{2F} \log_e P\right) - \frac{RT}{F} \log_e \gamma c.$$

Le terme mis entre parenthèses est constant pour chaque électrode, c'est le potentiel normal (ou standard) E'_0, d'où

$$E = E'_0 - 0{,}05915 \log_{10} \gamma c.$$

Nous avons préparé 20 solutions titrées des trois carboxylates de sodium, avec des concentrations allant de 0,00025 à 3 M. Les mesures de E (rapportées à l'électrode normale à hydrogène) et les valeurs de γ fournies par Robinson et Stokes [4] ont permis de calculer pour chaque type d'électrode la valeur du potentiel normal E'_0.

De plus, on a tracé les courbes donnant E en fonction de $\log_{10} \gamma c$. Ces courbes présentaient une partie parfaitement rectiligne pour des concentrations très variables, allant de 0,005 à 3 M. Graphiquement (lorsque $\gamma c = 1$), nous avons retrouvé les valeurs de E'_0.

Résultats.

Électrode.	Formiate mercureux.	Acétate mercureux	Propionate mercureux.
Potentiel normal (V)	0,567	0,502	0,499

Nous avons mesuré les potentiels des électrodes saturées en carboxylates de sodium : nous avons obtenu respectivement pour le formiate, l'acétate et le propionate, les valeurs

0,453, 0,427, 0,403 V.

Connaissant la valeur du potentiel d'oxydo-réduction du couple Hg/Hg_2^{++} ($E_0 = 0{,}798_6$ V) [5], nous pouvons calculer les produits de solubilité (ou

d'activité) des trois carboxylates mercureux. En effet, lorsque $\gamma c = 1$, nous avons

$$E = E'_0 = E_0 + \frac{RT}{2F} \log_e P.$$

On a les valeurs suivantes :

Sel.	Formiate mercureux.	Acétate mercureux.	Propionate mercureux.
Produit de solubilité.........	$6,8.10^{-8}$	$1,8.10^{-11}$	$1,3.10^{-11}$

Conclusions. — Dans des domaines de concentration en ions carboxyliques assez étendus (de 0,005 à 3 M), la formule

$$E = E'_0 - 0,05915 \log_{10} \gamma c$$

représente fort bien à 25°C le potentiel fourni par une électrode au carboxylate mercureux, en prenant respectivement E'_0 égal à 0,567, 0,502, 0,499 V pour les électrodes au formiate, à l'acétate et au propionate

(*) Séance du 26 juillet 1965).

(1) W. D. LARSON et F. H. MAC DOUGALL, *J. Phys. Chem.*, 41, 1937, p. 493.

(2) GÖBEL, *Annalen*, 3, 1832, p. 208.

(3) VARET, *Comptes rendus*, 140, 1905, p. 1641.

(4) ROBINSON et STOKES, *Electrolyte Solutions*, Butterworths Scientific Publications, London, 1955, p. 477.

(5) J. J. LINGANE, *Electroanalytical Chemistry*, Interscience Publishers Ltd., London, 1953, p. 99.

(*Faculté des Sciences,*
43, boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.)

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Influence de l'état de la surface sur la vitesse de corrosion du fer en milieu acide désaéré et sur l'action inhibitrice de l'alcool propargylique.* Note (*) de M. **Jacques Amouroux**, Mme **Suzanne Jeannin** et M. **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lors de l'étude du processus d'action d'un inhibiteur de corrosion, il nous a semblé intéressant de savoir dans quelle mesure est important le facteur état de surface du métal pour l'obtention de résultats expérimentaux reproductibles. En d'autres termes, il s'agissait de connaître la variation de la vitesse de corrosion, d'une part, et de l'action d'un inhibiteur, d'autre part, en fonction du mode de préparation de la surface métallique.

Pour réaliser cette étude, nous nous sommes attachés au cas particulier de la corrosion du fer électrolytique dans une solution aqueuse de chlorure de sodium 3 % amenée à pH 1 par addition d'acide chlorhydrique et désaérée par barbotage d'azote. Les échantillons de fer, après un polissage au papier 000 et un recuit de 36 h sous hydrogène à 850°C, étaient enrobés de résine de manière à ne laisser apparente qu'une surface utile de 1 cm^2. Les différents états de surface nécessaires à notre étude étaient alors réalisés de la façon suivante : pour une première série d'échantillons, nous avons effectué un polissage mécanique régulier à l'aide de papiers dont les grains de carbure de silicium mesuraient respectivement 270, 70, 40 et 6 μ; pour une deuxième série, nous avons utilisé la méthode de polissage au diamant, avec des grains de 15 et 3 μ; enfin, pour une dernière série d'échantillons, nous avons procédé à un polissage électrolytique dans un bain constitué par un mélange à 95 % d'acide acétique et 5 % d'acide perchlorique maintenu à une température de 0°C.

Nous avons déterminé dans chaque cas le potentiel de dissolution du métal dans la solution acide désaérée, c'est-à-dire le potentiel stationnaire qu'atteint l'électrode de fer en fonction du temps. Nous l'avons mesuré à l'aide d'un millivoltmètre électronique d'impédance interne $10^{12}\,\Omega$ et par rapport à une électrode de référence au calomel saturée.

Nous avons ensuite tracé, grâce au potentiostat, les courbes potentiocinétiques relatives aux divers échantillons étudiés. La vitesse de variation du potentiel du fer par rapport à l'électrode de référence était de 1000 mV/h; l'électrode auxiliaire permettant la mesure de l'intensité était un fil de platine; l'agitation de la solution était assurée magnétiquement. La vitesse de corrosion, en termes de microampères par centimètre carré, a pu être déterminée par extrapolation de la droite cathodique de Tafel jusqu'au potentiel de dissolution.

Enfin, nous avons effectué des essais en présence d'alcool propargylique $CH \equiv C—CH_2OH$, dont la concentration dans la solution corrosive était de 0,13 % en volume.

En l'absence d'alcool propargylique, nous avons pu constater que la nature du polissage a une influence sur la valeur du potentiel de dissolution (*fig.* 1). Dans le cas du polissage mécanique au papier, le potentiel

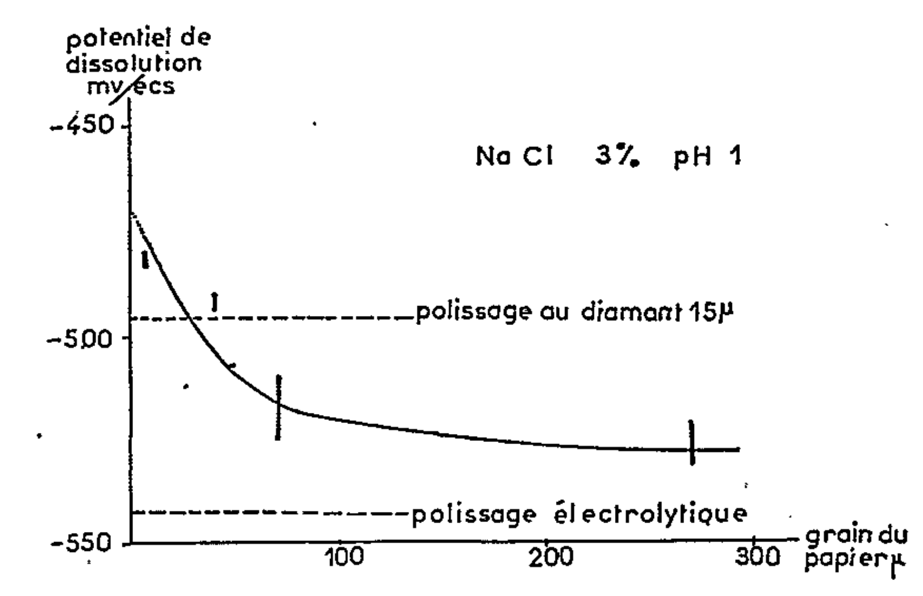


Fig. 1. — Influence du polissage sur le potentiel de dissolution (solution aqueuse de NaCl 3 % à pH 1).

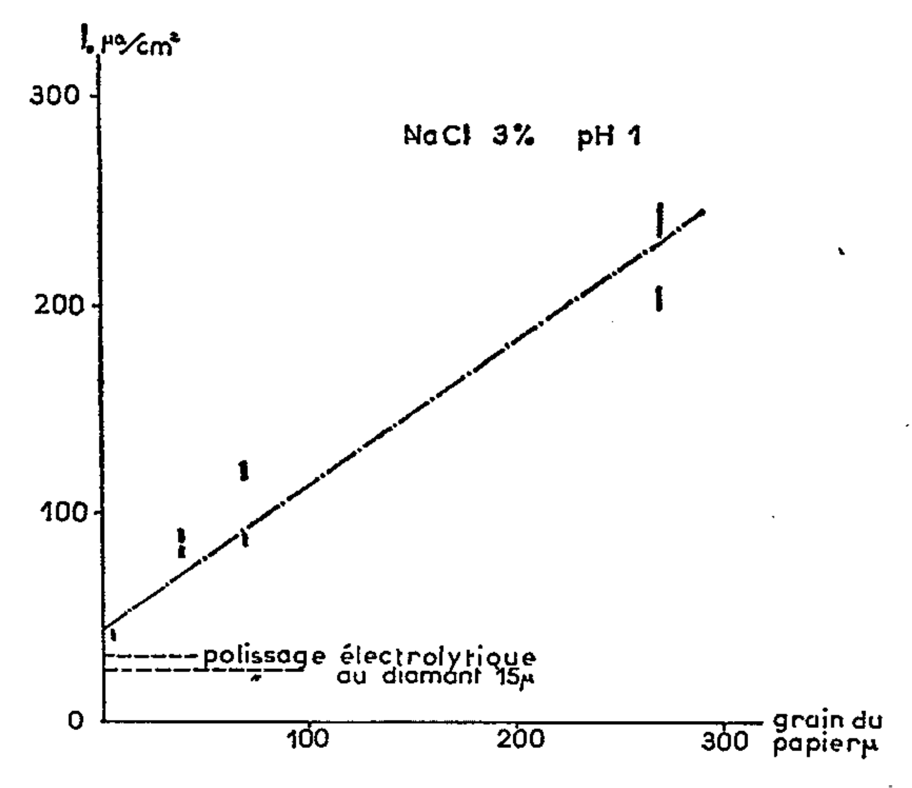


Fig. 2. — Influence du polissage sur la vitesse de corrosion.

de dissolution tend à devenir moins négatif quand la grosseur du grain diminue. Un recuit effectué sur l'échantillon poli au papier dont le grain est le plus gros a pu montrer que cette variation du potentiel n'était due que pour une proportion de 4 % à un écrouissage superficiel du métal lors du polissage.

D'autre part, en considérant la valeur réelle de la surface, corrigée en tenant compte du profilogramme obtenu après chaque polissage, nous avons déterminé la vitesse de corrosion $i_0\,\mu A/cm^2$. La figure 2 montre qu'elle croît linéairement avec la grosseur du grain du papier. Si nous admettons que l'extrapolation de la droite pour une valeur nulle de la

grosseur du grain de papier pourrait donner l'image d'un polissage idéal, la densité du courant de corrosion correspondante est sensiblement égale à $50\,\mu A/cm^2$. Cette valeur est voisine de celle obtenue par polissage électrolytique, mais supérieure à celles que nous avons trouvées dans le cas des polissages au diamant 15 et 3 μ (*fig.* 2). Peut-être les liants de la pâte de polissage utilisés dans ce dernier cas ont-ils une action inhibitrice sur la corrosion.

En présence d'alcool propargylique, les potentiels de dissolution obtenus sont moins négatifs (tableau I) que ceux précédemment déterminés, sauf toutefois dans le cas des échantillons polis au diamant 3 μ; pour ceux-ci, le potentiel de dissolution varie au contraire dans le sens des valeurs plus négatives.

TABLEAU I.

Qualité de polissage...	Grosseur des grains de papier (μ). 270.	70.	40.	6.	Diamant 15 μ.	Polissage électro-lytique.
Potentiel de dissolution sans inhibiteur (mV/E. C. S.)....	−525±7	−515±5	−492±2	−482±1	−496±1	−542±1
Potentiel de dissolution avec inhibiteur (mV/E. C. S.)....	−474±2	−472±2	−442±1	−472±1	−475±2	−486±1

En outre, dans tous les cas étudiés, l'action de l'alcool propargylique se manifeste par une diminution de la densité du courant de corrosion. Nous avons fait appel, pour exprimer quantitativement cette action, à l'expression du « taux de corrosion » :

$$\tau = \frac{\Delta i}{i_0}\,\% = \frac{i_0 - i}{i_0}\,\%,$$

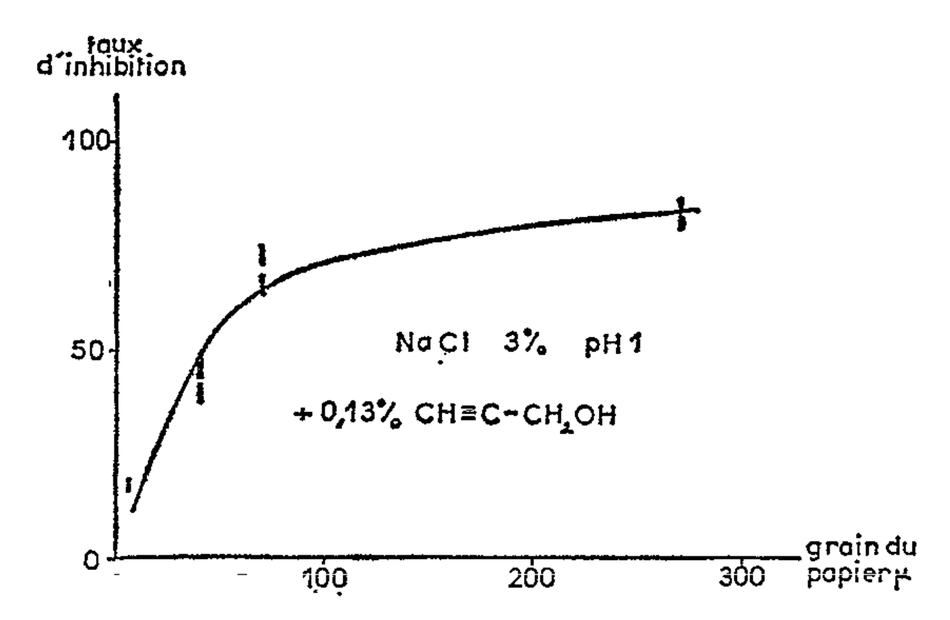


Fig. 3. — Variation de i_0 en fonction de la grosseur du grain du papier.

i étant la valeur de la vitesse de corrosion en présence d'alcool propargylique à la concentration de 0,13 %. Le taux de corrosion varie en fonction de la grosseur du grain de papier et tend vers une limite (*fig.* 3) pour des

grains de diamètre supérieur à 200 μ. Les figures 4 et 5 montrent comment varient respectivement $\Delta i = i_0 - i$ et τ en fonction de la vitesse de corrosion i_0 mesurée en l'absence d'alcool propargylique.

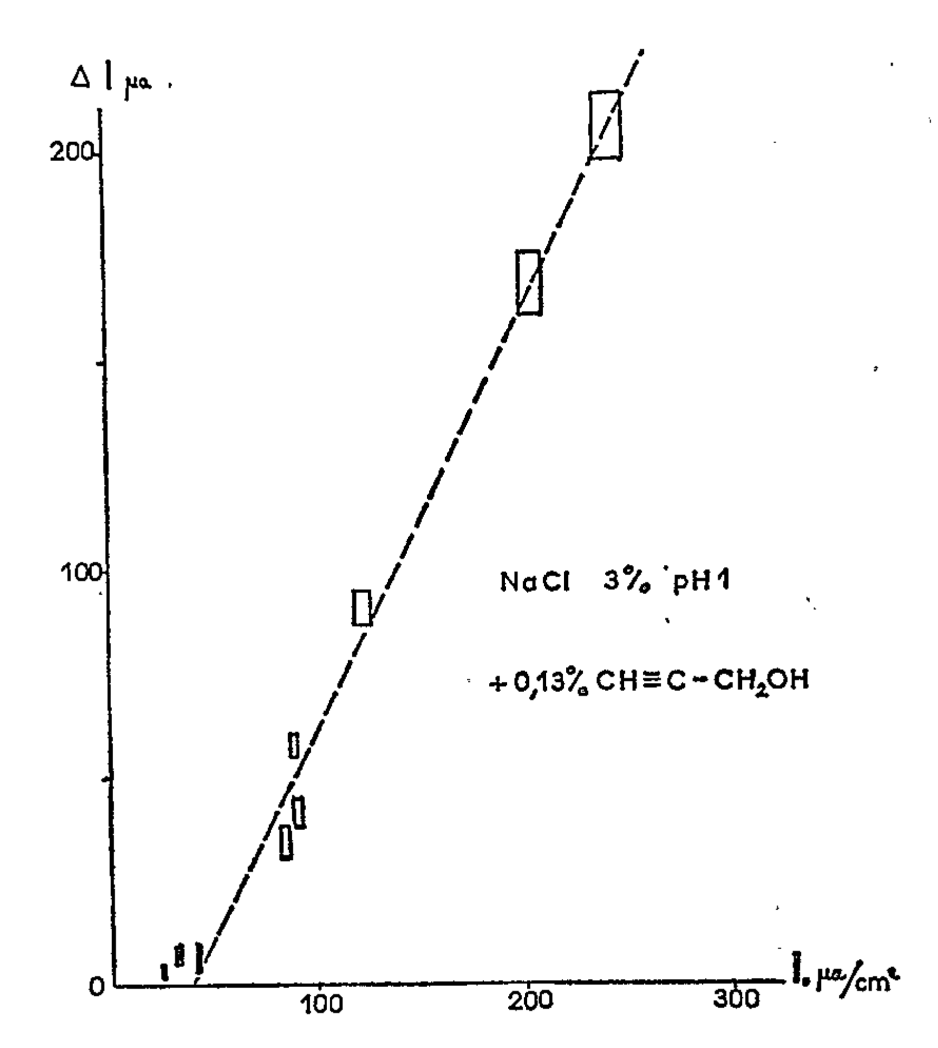


Fig. 4. — Abaissement de la vitesse de corrosion en fonction de i_0 (0,13 % $CH\equiv C—CH_2OH$).

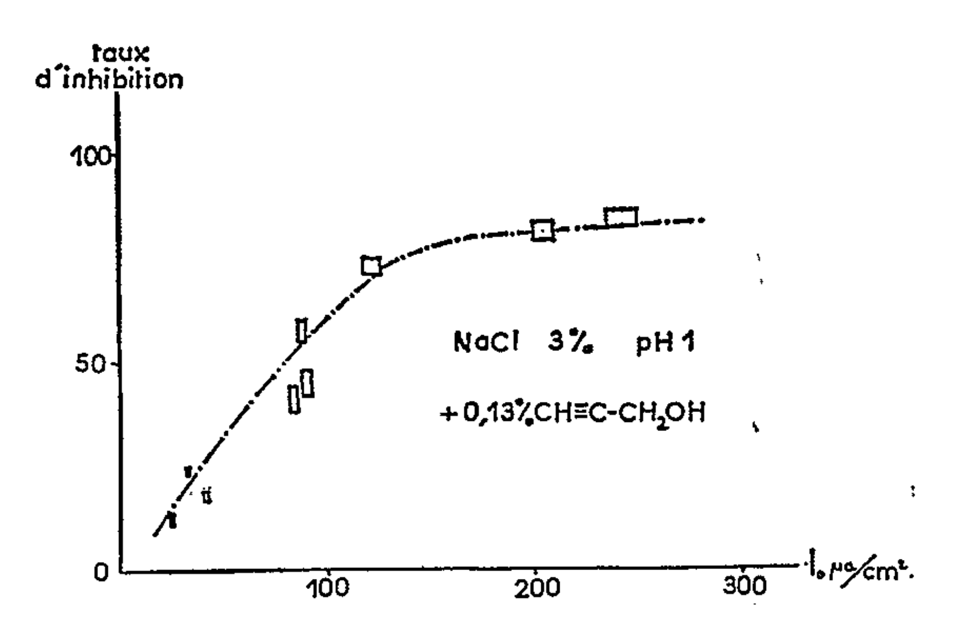


Fig. 5. — Variation de τ en fonction de i_0 (0,13 % $CH\equiv C—CH_2OH$).

En résumé, nous avons pu montrer, dans le cas particulier de la corrosion du fer électrolytique en milieu acide désaéré, l'importance du mode de préparation de la surface métallique, tant sur la vitesse de corrosion en l'absence d'inhibiteur que sur l'action inhibitrice de l'alcool propargylique.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(*Laboratoire de Génie chimique*
de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
*11, rue Pierre-Curie, Paris, 5*e.)

PHOTOCHIMIE. — *L'hydrolyse photochimique des solutions de ferrocyanure de potassium : influence de la fréquence, de l'intensité d'irradiation et de la concentration sur le rendement quantique.* Note (*) de M. **Guy Emschwiller** et Mlle **Jacqueline Legros**, transmise par M. Georges Champetier.

Le rendement quantique est de l'ordre de 0,40 pour une solution de ferrocyanure de potassium demi-molaire avec les radiations de longueur d'onde 3 660 ou 3130 Å, deux fois moindre environ pour 2 537 Å; des relations peuvent être recherchées entre cette influence de la longueur d'onde et les modalités mêmes de l'absorption. Les rendements diminuent avec la concentration, mais apparaissent indépendants de l'intensité lumineuse.

L'hydrolyse photochimique du ferrocyanure de potassium produit de l'aquopentacyanoferrate (II) et du cyanure, susceptibles de se recombiner. Des déterminations antérieures de rendement quantique nous avaient conduits à des valeurs de l'ordre de 0,44 pour la radiation de longueur d'onde 3 660 Å, dans le cas de solutions 0,5 M tamponnées au pH 10, à la température de 20°C (1); la décomposition photochimique était suivie dans la période initiale où elle demeure sensiblement proportionnelle à la durée d'irradiation, la réaction inverse de recombinaison étant alors pratiquement négligeable; l'aquopentacyanoferrate produit était dosé par colorimétrie au moyen du nitrosobenzène et les photons dénombrés au moyen d'un actinomètre chimique à oxalate d'uranyle.

Des mesures ont été effectuées depuis par Carassiti et Balzani qui, opérant avec le même actinomètre chimique et la même radiation, sur des solutions 0,5 à 0,1 M non tamponnées, ont trouvé des rendements quantiques très inférieurs aux nôtres, de l'ordre de 0,1 (2). Ils ont supposé, pour rendre compte d'un tel écart, que les rendements quantiques devaient diminuer avec l'intensité lumineuse. En réalité, ils ont eu recours, pour évaluer les taux de réaction, à une méthode, préconisée par Asperger (3), fondée sur les variations de pH qui se produisent au cours de l'irradiation du fait de l'hydrolyse de l'ion cyanure produit; mais c'est là une méthode indirecte qui risque de conduire à des interprétations incertaines.

Aussi bien avons-nous repris des déterminations afin de préciser l'influence de l'intensité d'irradiation, comme aussi celles de la fréquence des radiations, de la concentration des solutions et de leur pH. Nous avons opéré, comme précédemment, par actinométrie chimique, non plus par la méthode à l'oxalate d'uranyle, mais en ayant recours au réactif de Parker au ferrioxalate (4), de manipulation plus aisée. Les irradiations ont été effectuées en utilisant des lampes à vapeur de mercure de types divers, dont les rayonnements étaient filtrés pour sélectionner au mieux les radiations, au moyen de filtres chimiques pour les longueurs d'onde 2 537 et 3 130 Å, d'un filtre Wratten 18 A pour 3 660 Å. Les faisceaux étaient

rendus sensiblement parallèles et les irradiations effectuées dans des conditions telles que l'absorption par les solutions de ferrocyanure soit pratiquement totale. Les rendements quantiques ont été calculés à partir de ceux indiqués par Hatchard et Parker [5] pour la photolyse des solutions de ferrioxalate, savoir 1,21 pour 3 660 Å, 1,24 pour 3 130 Å, 1,25 pour 2 537 Å. En fait, les valeurs des rendements quantiques que nous avons trouvées, pour l'hydrolyse photochimique des solutions de ferrocyanure, n'ont pas toujours été fidèlement reproductibles et les nombres indiqués ci-dessous correspondent à des moyennes; nous n'avons pas établi la cause de ces écarts qui subsistent si des précautions sont prises pour éviter toute présence d'oxygène.

Ces nouvelles déterminations s'accordent sensiblement avec nos résultats antérieurs; elles ont permis de reconnaître que les rendements quantiques sont indépendants de l'intensité du flux lumineux, mais sont variables éventuellement avec la longueur d'onde des radiations et la concentration des solutions, ainsi qu'il apparaît à l'examen des résultats suivants, relatifs tous à des expériences effectuées à la température de 20°C environ.

Influence de la concentration et de la longueur d'onde. — Voici les résultats trouvés pour les rendements quantiques dans le cas de solutions tamponnées au pH 10.

Concentration.	3 660 Å.	3 130 Å	2 537 Å.
0,50 M	0,38	0,44	0,22
0,10 M	0,36	0,35	0,16
0,05 M	0,31	–	0,14
0,02 M	–	–	0,11
0,01 M	–	–	0,10

Influence du flux lumineux. — Voici les résultats de deux essais ayant porté sur une solution 0,1 M, tamponnée au pH 10, pour la longueur d'onde 3 660 Å; les rendements ont été trouvés égaux à 0,36 et 0,35 pour des flux lumineux respectivement égaux à 5.10^{16} et $3,5.10^{15}$ photons.$mn^{-1}.cm^{-2}$. Les rendements quantiques se sont, de même, révélés pratiquement indépendants de l'intensité d'irradiation quand on opère avec la longueur d'onde 2 537 Å.

Influence du pH. — Voici les résultats trouvés pour les rendements quantiques avec la longueur d'onde 2 537 Å :

Concentration.	pH 9,9.	pH 7,7.	pH 6,8.
0,50 M	0,22	0,24	0,25
0,10 M	0,16	0,15	0,14

Le rendement quantique apparaît ainsi indépendant du pH dans le domaine examiné.

C'est un fait important que les rendements quantiques puissent varier grandement avec la longueur d'onde des radiations; s'ils sont sensiblement du même ordre de grandeur pour 3 660 et 3 130 Å, ils sont, en gros, deux fois plus faibles pour 2 537 Å. Le fait qu'ils soient, dans tous les cas, très nettement inférieurs à l'unité, peut conduire à invoquer le retour, par désactivation, d'un état énergétiquement supérieur à l'état électronique normal, et l'on est ainsi amené à essayer de relier ces résultats aux modalités mêmes de l'absorption lumineuse.

D'après des études récentes, en particulier celle de Gray et Beach [6], le spectre d'absorption des solutions de ferrocyanure résulterait de la superposition de plusieurs bandes, parmi lesquelles deux dues à des transitions *d-d*, dont les maximums seraient situés vers 3 225 Å pour l'une ($^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$), vers 2 700 Å pour l'autre ($^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$), et une due à un transfert de charge à maximum situé vers 2180 Å [$^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1u}^{(1)}$]. Ainsi l'absorption des radiations de longueurs d'onde 3 660 et 3130 Å n'intéresserait guère que la première bande, correspondant à la transition $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ tandis que la radiation de longueur d'onde 2 537 Å appartiendrait tout à la fois à la bande *d-d* correspondant à la transition $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ et à la bande de transfert de charge. Les variations de rendement quantique peuvent être en relation avec le fait que les types de transition ne sont pas les mêmes.

Il peut y avoir intérêt à considérer, comme cela a été fait, en particulier, par Schläfer [7], les durées de vie moyennes dans les états excités; elles peuvent être évaluées à partir de la valeur du coefficient d'extinction correspondant au maximum d'absorption et de la demi-largeur de la bande correspondant à la transition considérée, en supposant que la bande possède la forme d'une courbe d'erreur de Gauss. A partir de nos propres déterminations de la courbe d'absorption des solutions de ferrocyanure de potassium, on calculerait ainsi des durées de vie moyennes respectivement égales à 26.10^{-7}, 7.10^{-7} et $0,4.10^{-7}$ s pour les états $^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ et $^1T_{1u}^{(1)}$; des valeurs un peu différentes, mais de mêmes ordres de grandeur, pourraient être déduites des données de Gray et Beach [6]. Il apparaît ainsi que la photolyse effectuée avec la radiation 2 537 Å ferait intervenir des états excités de durée de vie plus courte que celle de l'état excité intéressant les radiations de longueurs d'onde 3 660 et 3130 Å; la probabilité de transformation chimique serait ainsi en relation avec la durée de vie même de l'état excité.

Au sujet de l'influence de la concentration du ferrocyanure sur la valeur des rendements quantiques, il y a lieu de rappeler que la présence de ferrocyanure en excès a pour effet de ralentir la réaction de recombinaison de l'aquopentacyanoferrate et du cyanure [1]; de la même manière, le ferrocyanure en excès pourrait aussi diminuer la probabilité de retour

d'un état excité à l'état normal. De façon générale, on peut penser que l'influence de la concentration sur le rendement quantique serait à rattacher à l'intervention d'interactions moléculaires.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) G. Emschwiller et J. Legros, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1491.
(2) V. Carassiti et V. Balzani, *Annali di Chimica*, 50, 1960, p. 782.
(3) S. Asperger, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 1952, p. 617.
(4) C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.*, A, 220, 1953, p. 104.
(5) C. G. Hatchard et C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc.*, A, 235-236, 1956, p. 518.
(6) H. B. Gray et N. A. Beach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2922.
(7) H. L. Schläfer, *Z. Phys. Chem.*, Neue Folge, 11, 1957, p. 65.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
École supérieure de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Relations entre les fonctions thermodynamiques de l'alliage stœchiométrique* $AuCu_3$ *et son degré d'ordre à grande distance* S. Note (*) de M. **Jean Hertz**, présentée par M. Jean Laval.

Dans l'esprit de la théorie de Bragg et Williams (1), nous écrivons l'enthalpie de formation de l'alliage dans l'état d'ordre partiel S :

$$\Delta H_F = \frac{3}{2}(3+S^2)\left(E_{AuCu} - \frac{E_{CuCu}+E_{AuAu}}{2}\right).$$

Cette loi est expérimentalement bien vérifiée jusqu'à quelques degrés en dessous du point critique. Au-delà, un excédent de stabilité apparaît. Pour le calcul de l'entropie il serait nécessaire d'ajouter au terme de configuration un terme de vibration.

Nous inspirant des idées de Bragg et Williams (1) nous avons porté sur la figure 1 les résultats de nos mesures d'enthalpie de formation de l'alliage $AuCu_3$ (2) en fonction du carré du degré d'ordre à longue distance S, défini par ces auteurs et mesuré, dans notre laboratoire, par Gantois et Pianelli (3). Les points expérimentaux s'alignent effectivement sur une droite mais cette droite ne coupe pas l'axe $S = 0$ au point correspondant à l'enthalpie que nous mesurons au-dessus du point critique.

Nous retrouvons cette loi linéaire prévue par Bragg et Williams en formulant les hypothèses suivantes :

1° *Les énergies de liaison interatomiques* E_{AuAu}, E_{CuCu} et E_{AuCu} sont indépendantes du degré d'ordre et de la température de l'alliage.

2° E_{AuAu} *et* E_{CuCu} conservent sensiblement les valeurs qu'elles possèdent dans les métaux purs.

3° *La probabilité de présence d'un atome d'or* est la même pour tous les sites d'un même sous-réseau.

4° *On néglige l'énergie de contrainte* due à la différence de taille des atomes d'or et de cuivre.

On appelle p la probabilité de présence d'un atome d'or en un site $\alpha\,(0, 0, 0)$, les sites $(1/2, 1/2, 0)$ étant les sites β. Le degré d'ordre à longue distance S est $S = (4p-1)/3$. En dénombrant les liaisons des trois types, on trouve, pour l'énergie interne de formation de l'alliage à partir des métaux purs :

$$AE_F = \frac{2}{3}(4p^2 - 2p + 7)\,\Delta E = \frac{3}{2}(3+S^2)\,\Delta E, \quad (1)$$

en posant

$$E = E_{AuCu} - \frac{E_{CuCu}+E_{AuAu}}{2}.$$

La figure 1 montre non seulement que la forme de la relation (1) est bien satisfaite jusqu'à quelques degrés en dessous du point critique, mais

encore que le rapport des valeurs extrêmes de l'enthalpie de formation obtenues par extrapolation de nos mesures

$$\frac{\Delta H_F(S=1)}{\Delta H_F(S=0)}=1,39$$

est effectivement très voisin du rapport

$$\frac{\Delta E_F(S=1)}{\Delta E_F(S=0)}=\frac{4}{3}=1,33$$

qu'implique la relation (1).

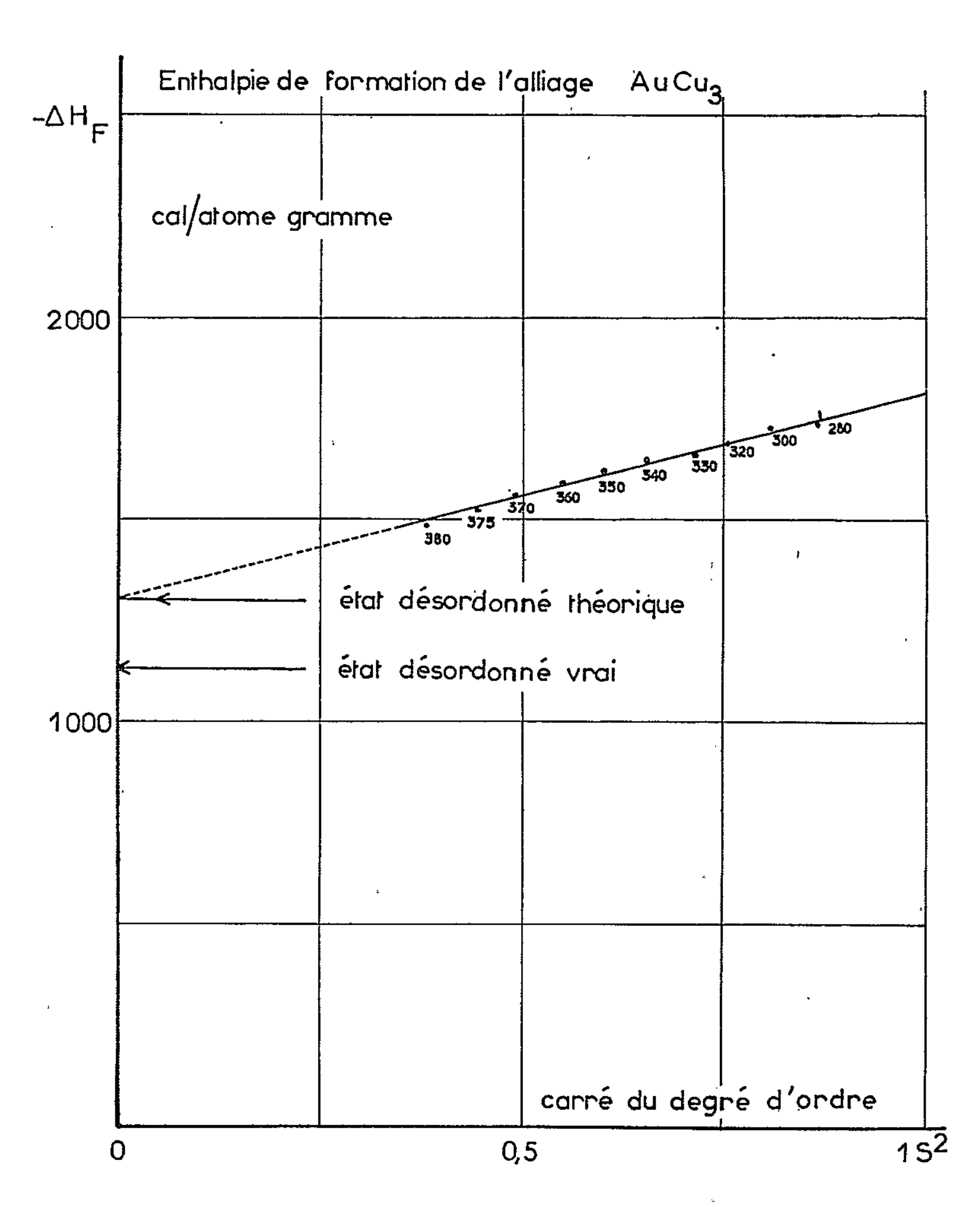


Fig. 1. — Variations de l'enthalpie de formation de l'alliage stœchiométrique $AuCu_3$ en fonction du carré du degré d'ordre à grande distance S.

La faible divergence entre ces deux valeurs nous semble provenir de l'existence d'une faible énergie de contrainte de l'ordre de celle qu'Hultgren [4] a calculée sur les bases de la théorie de Pauling.

Nos autres hypothèses semblent donc vérifiées dans la limite des erreurs expérimentales. Nous trouvons finalement pour

$$\Delta E = E_{AuCu} - \frac{E_{CuCu} + E_{AuAu}}{2}$$

la valeur E = 340 ± 20 cal/liaison-g.

Cependant, l'état désordonné réel que nous observons expérimentalement n'est pas identique (*fig.* 1) à celui qui serait défini par extrapolation à S = 0 des états ordonnés. Cet état réel, de plus faible énergie, est plus stable.

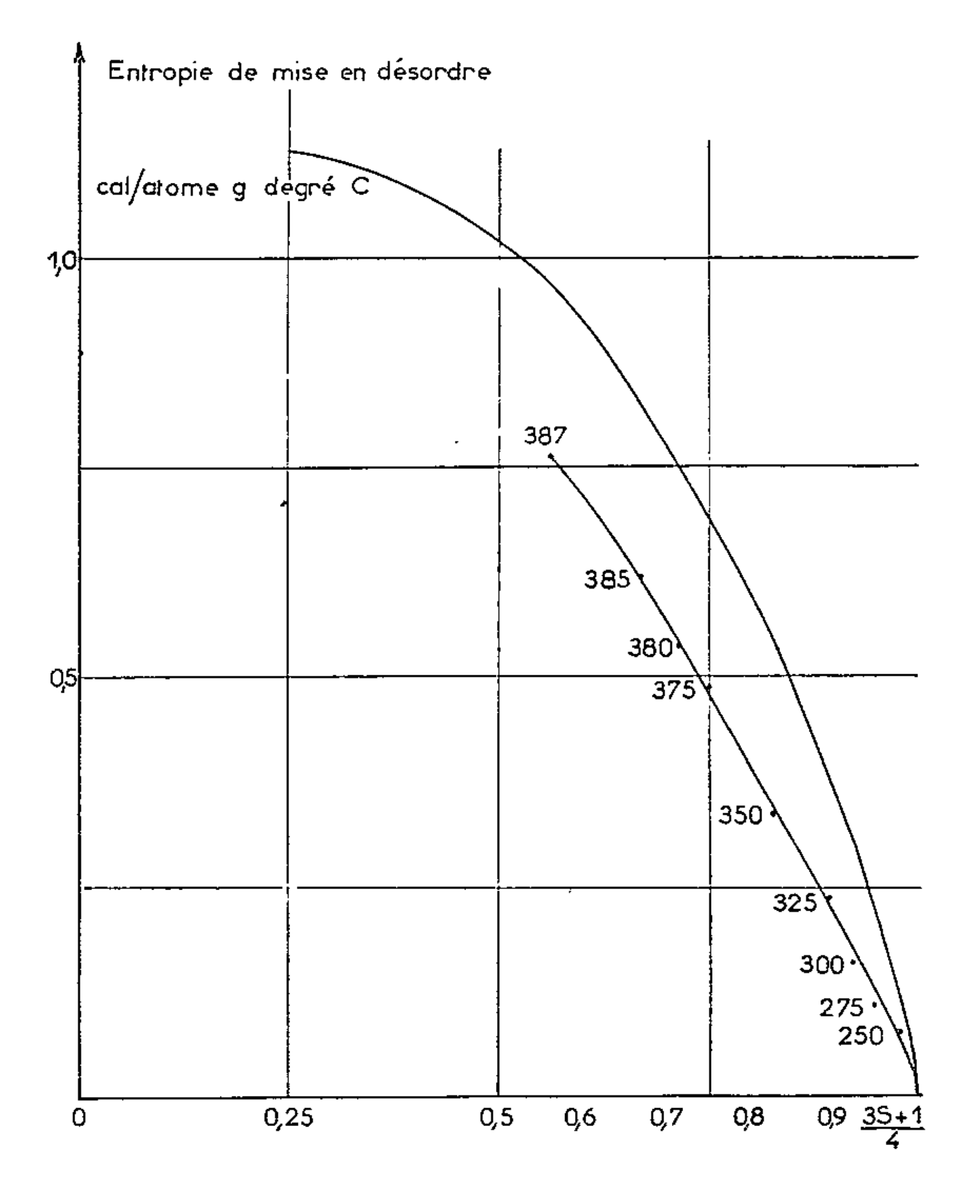


Fig. 2. — Comparaison de l'entropie de mise en désordre déterminée par la méthode calorimétrique (courbe inférieure) à l'entropie de configuration donnée par la relation (2).

Nous voyons, dans ce fait la preuve d'un changement de phase : il ne s'interprète que par une discontinuité de ΔE, c'est-à-dire une modification des liaisons probablement accompagnée d'un accroissement de l'énergie de contrainte.

Dans le cadre des hypothèses que nous avons précédemment formulées, nous trouvons pour l'accroissement d'entropie de configuration de l'alliage accompagnant son passage de l'état ordonné à l'état de désordre partiel défini par la valeur de p :

$$(2) \qquad \varphi - \varphi_0 = R\left[\frac{3}{4}\operatorname{Log} 3 - \frac{p}{4}\operatorname{Log} p - \frac{1-p}{2}\operatorname{Log}(1-p) - \frac{2+p}{4}\operatorname{Log}(2+p)\right].$$

La figure 2 permet de comparer les valeurs ainsi obtenues aux valeurs expérimentales que nous avons données dans une Note précédente [2]. L'importante différence entre ces valeurs peut s'expliquer par une variation de l'entropie de vibration de l'alliage avec son degré d'ordre. Nous avons trouvé qu'une variation $\Delta\theta$ de la température d'Einstein θ de l'alliage entraîne, à la température absolue T, un accroissement d'entropie :

$$\Delta\varphi = -3R\frac{\Delta\theta}{\theta}\left(1 - \frac{\theta}{2T}\right) \quad (3)$$

sans affecter sensiblement l'énergie interne.

La relation (3) est peu différente, en pratique, de celle de Nix et Shockley [5]. Appliquée à la valeur de $\Delta\varphi$ que nous lisons sur la figure 2 pour une température juste inférieure au point critique, elle donne $\Delta\theta/\theta = 0{,}037$. Nous observons donc une élévation de la température d'Einstein au cours de la mise en désordre partiel alors que Bowen [6], opérant sur des échantillons trempés, trouve un effet opposé.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) W. L. Bragg et E. J. Williams, *Proc. Roy. Soc.*, 7, 1934, p. 145 et 699.
(2) J. Hertz, *Comptes rendus*, 261, 1965 (à paraître).
(3) M. Gantois et A. Pianelli, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3995.
(4) R. Hultgren, *J. Metals*, 1957, p. 1240.
(5) F. C. Nix et W. Shockley, *Rev. Mod. Phys.*, 10, nº 1, 1938.
(6) D. B. Bowen, *Acta Metallurgica*, 2, 1954, p. 573.

(*Laboratoire de Physique de l'État métallique,*
Faculté des Sciences, E.N.S.M.I.M.,
parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle
et *C. N. R. S., 15, quai Anatole-France, Paris, 7e.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Mise en évidence, par diffusion des rayons X, de la phase désordonnée présente dans le mélange d'une phase ordonnée et d'une phase désordonnée de paramètres cristallins identiques.* Note (*) de M. **Michel Gantois**, présentée par M. Jean Laval.

La méthode préconisée a été mise au point sur des mélanges de phases α (désordre) + I (ordre) de paramètres cristallins différents existant dans les alliages de composition $Au_{0,50}Cu_{0,46}N_{0,04}$, puis appliquée à des mélanges analogues, mais de paramètres cristallins identiques, rencontrés dans des alliages de composition $AuCu_3$.

En appliquant la formule de Debye au cas d'une solution solide de substitution binaire désordonnée qui peut être ou non le siège de phénomènes d'ordre à courte distance, on obtient pour l'intensité I diffusée par une poudre dans une direction définie par l'angle d'émergence 2θ et en dehors des réflexions sélectives de Bragg, l'expression

$$I = I_T + I_C + I_D,$$

I_T est l'intensité des rayons X diffusée par effet d'agitation thermique;
I_C est l'intensité diffusée par effet Compton;
I_D, intensité diffusée par effet de désordre s'écrit

$$(1)\qquad I_D = C_A C_B (f_A - f_B)^2 \left(1 + \sum_{i \neq 0} q_i \alpha_i \frac{\sin k r_i}{k r_i}\right),$$

C_A et C_B sont les concentrations atomiques des éléments A et B dans la solution, f_A et f_B les facteurs de diffusion atomique de ces éléments.

$\alpha_i = 1 - (p_B/C_B)$ le paramètre d'ordre à courte distance défini par Cowley ([1]) à partir de la proportion p_B d'atomes B situés à la distance r_i d'un atome A choisi arbitrairement comme origine, q_i le nombre total d'atomes de A et de B situés à la distance r_i de l'origine; d'autre part,

$$k = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}.$$

Dans le cas où le désordre est complet $(\alpha_{i=0}^{i=0})$, la formule (1) se réduit à

$$(1')\qquad I_D = C_A C_B (f_A - f_B)^2.$$

On voit que la solution solide de substitution désordonnée diffuse les rayons X dans tous les cas et que l'effet de l'ordre à courte distance est de moduler cette intensité diffusée qui, dans le cas de (1') est une fonction lentement décroissante de θ. Les mesures d'intensité sont effectuées

à l'aide du goniomètre que nous avons déjà utilisé ([2]) modifié de façon à ce que le faisceau de rayons X se propage entièrement dans le vide entre le monochromateur et le compteur proportionnel à flux gazeux. Nous éliminons ainsi la diffusion par l'air aux faibles angles et accroissons l'intensité dans un rapport 4. Nous utilisons le rayonnement K_α du cobalt qui n'excite aucune fluorescence des éléments de la solution solide et nous éliminons les harmoniques $\lambda/2$ et $\lambda/3$ par discrimination électronique. Chaque pointé est fait avec une erreur statistique voisine de 1 %. Les profils d'intensités sont tracés en unités arbitraires et normalisés à la valeur d'une intensité de référence insensible à l'état d'ordre de l'alliage.

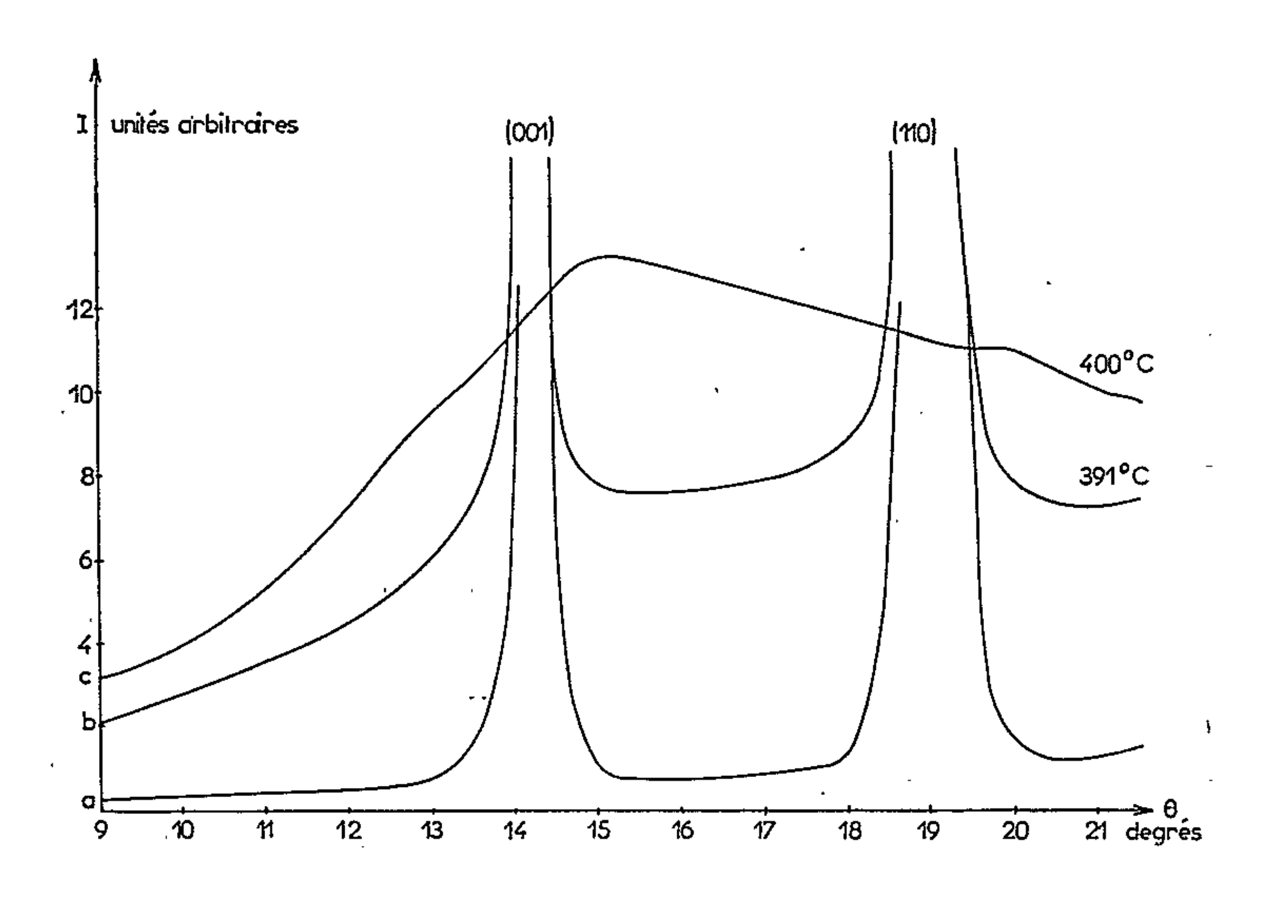


Fig. 1. — Courbes de variations de l'intensité diffusée I et de l'intensité de réflexion sélective sur un alliage ternaire de composition $Au_{0,50}Cu_{0,46}N_{0,04}$:

a. dans l'état ordonné obtenu, à l'équilibre, à 380°C;

b. à l'état de mélange de la phase I ordonnée et de la phase α désordonnée dans le rapport pondéral α, 45 %; I, 55 %;

c. dans un état désordonné obtenu par trempe depuis 400°C (l'ordre à courte distance est important).

Nous avons déjà montré ([2]) que l'alliage $Au_{0,50}Cu_{0,46}Ni_{0,04}$ peut être considéré comme un alliage pseudo-binaire formé de centres diffusants de facteurs de diffusion $f_A = f_{Au}$ et

$$f_B = \frac{N_{Cu} f_{Cu} + N_{Ni} f_{Ni}}{N_{Cu} + N_{Ni}}$$

vis-à-vis des rayons X et qu'il subit la transformation directe

$$\alpha \text{ (désordre)} \rightleftharpoons \text{I (ordre)}.$$

Grâce au fait que α est cubique et I quadratique, on peut déterminer le rapport pondéral des phases $[\alpha]/([\alpha]+[I])$ en mesurant le rapport d'intensités $I_\alpha/(I_I + I_\alpha)$.

La considération des courbes de diffusion de la figure 1 permet également de prouver qualitativement la présence de la phase α. Trempé depuis l'état d'équilibre de 380°C (courbe *a*), l'alliage est ordonné à grande distance ($S \simeq 0,80$) et l'on n'observe pratiquement pas de diffusion de désordre. On obtient d'ailleurs le même résultat pour un alliage mis en équilibre à 250°C ($S \simeq 0,98$). Le même alliage trempé depuis 400°C (courbe *c*) est en phase α (désordre). Les raies de surstructure ont disparu

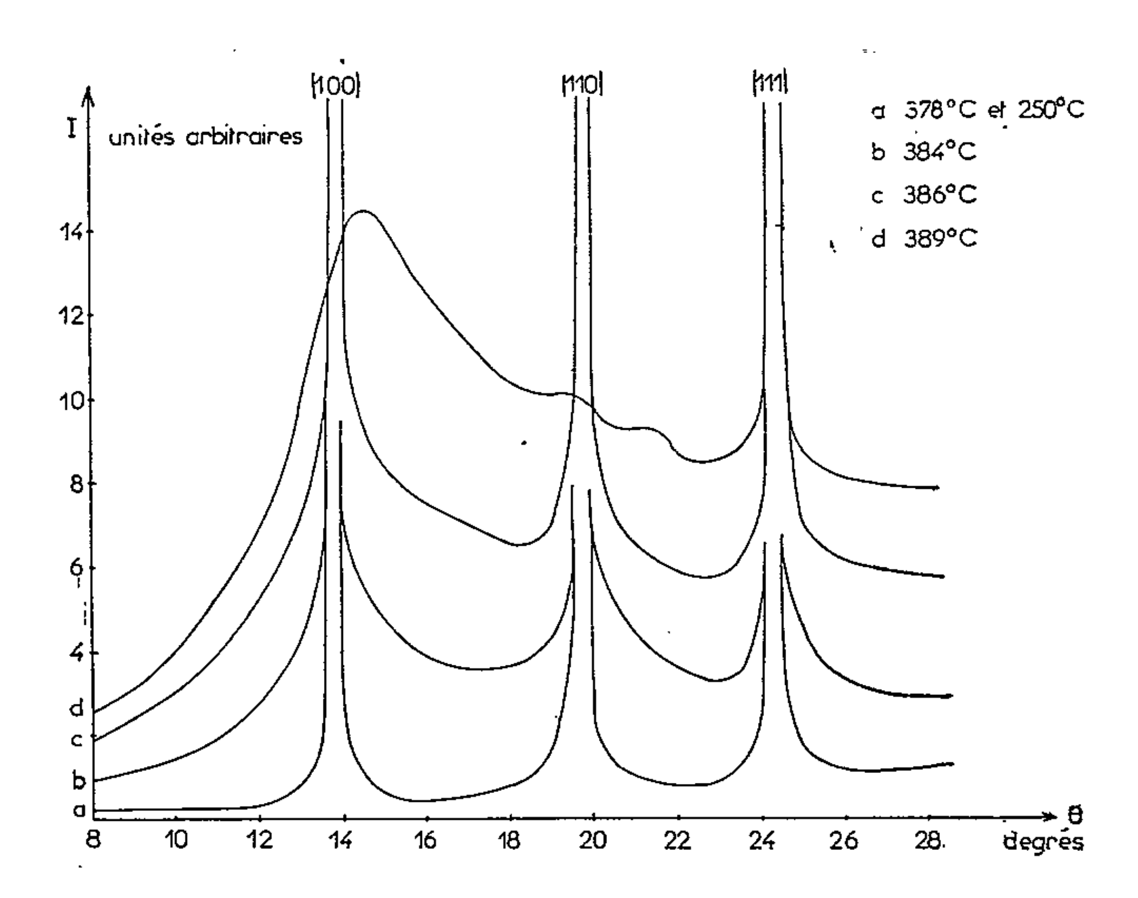


Fig. 2. — Courbes de variations de l'intensité diffusée et de l'intensité de réflexion sélective dans le cas de l'alliage binaire de composition stœchiométrique $AuCu_3$.

mais l'intensité diffusée liée à θ par l'équation (1) traduit un état d'ordre à courte distance très marqué puisque cette intensité est très fortement modulée. Nous avons remarqué que cet état est indépendant de la température de début de trempe et nous pensons qu'il s'agit d'un état métastable atteint au cours du refroidissement. La trempe depuis la température intermédiaire de 391°C donne un mélange $\alpha + I$ en proportions de 45 % de α pour 55 % de I. La phase I est caractérisée par les raies de surstructure (001) et (110), la phase α par la courbe de diffusion (courbe *b*).

La figure 2 représente des phénomènes identiques observés dans le cas de l'alliage stœchiométrique $AuCu_3$ trempé depuis des températures comprises entre 250 et 389°C. Dans le cas de cet alliage, les raies de la phase α et les raies fondamentales de la phase I coïncident et la présence éventuelle de la phase α ne peut pas être décelée par la méthode classique. Par contre, le tracé de la courbe de diffusion prouve, de façon particulièrement claire, l'existence d'un domaine de mélange $\alpha + I$ aux températures comprises entre 383 et 388°C. Lorsque A. Pianelli ([3]) a établi le

diagramme de transformation des alliages or-cuivre, il ne disposait d'aucune méthode expérimentale permettant de mettre ce fait important en évidence. D'autre part, ce résultat permet d'interpréter complètement la courbe de variations de l'enthalpie de mise en désordre de l'alliage $AuCu_3$ en fonction de la température tracée, dans notre laboratoire, par J. Hertz (4).

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) J. M. Cowley, *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p. 24.
(2) M. Gantois, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3629.
(3) A. Pianelli, *Thèses*, Nancy, 1960.
(4) J. Hertz, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1539.

(*Laboratoire de Physique de l'État métallique, Faculté des Sciences* et *E.N.S.M.I.M.*, *parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Condensation du malonamide avec le dichlorure d'éthylphosphoryle. Première étude du produit obtenu.* Note (*) de MM. **Jean Devillers**, **Aurélio Munoz**, **Jacques Navech** et **Jean-Pierre Vives**, transmise par M. Georges Champetier.

L'action du malonamide sur le dichlorure d'éthylphosphoryle conduit à un composé, insoluble dans tous les solvants usuels, qui paraît être un polymère. Il est décomposé par l'eau : un mécanisme de réaction est proposé.

Dans le cadre des travaux que nous avons entrepris pour synthétiser des composés macromoléculaires dérivés de l'acide phosphorique, nous avons recherché de nouveaux agents de phosphorylation. Au nombre de ceux-ci pourraient figurer des polyphosphamides —P(O)—NH—R— (avec OR′ sur P)

surtout si le reste R est choisi de manière à donner à la liaison P—N une grande labilité. Dans cette intention, nous nous proposons de faire la synthèse de polyphosphamides résultant de l'action d'un halophosphate sur un diamide et, pour commencer, nous avons étudié l'action du dichlorure d'éthylphosphoryle sur le malonamide.

Réaction de condensation. — 51 g (0,5 mole) de malonamide et 81,5 g de dichlorure d'éthylphosphoryle (0,5 mole) sont successivement introduits dans un réacteur muni d'un dispositif d'agitation sous vide et d'un réfrigérant ascendant refroidi par un mélange d'alcool et de neige carbonique. Le mélange, fortement agité sous une légère dépression au départ, est porté, à l'aide d'un bain-marie thermostaté, à 65°C, température de démarrage de la réaction. Au fur et à mesure que le mélange réactionnel devient plus visqueux, on abaisse la pression pour arriver finalement à 8 ou 10 mm de mercure environ. Après plusieurs heures on achève la condensation en abaissant la pression à 2 ou 3 mm de mercure et en maintenant toujours la température du milieu réactionnel en dessous de 70°C. Il reste dans le réacteur une masse légèrement teintée en jaune, très visqueuse à chaud et très dure à froid. Elle ne contient plus de chlore ionique. Elle est insoluble dans l'éther, le benzène, l'acétone et les solvants chlorés, soluble avec décomposition dans l'eau et l'alcool éthylique absolu. Elle est extrêmement hygroscopique.

N'ayant trouvé aucun solvant qui permette de purifier cette substance nous avons effectué les analyses sur le produit brut.

Analyse (%) : C 26,13; H 4,47; P 17,72; N 13,87.

Ces résultats correspondent à la formule brute : $C_{3,81}H_{7,82}N_{1,73}PO_{4,13}$.

On peut penser que le dichlorure d'éthylphosphoryle agit sur le malonamide selon l'un des schémas suivants :

$$n\,\mathrm{EtO{-}}\overset{\overset{\displaystyle O}{\uparrow}}{\mathrm{P}}\!\begin{array}{l}\diagup \mathrm{Cl}\\ \diagdown \mathrm{Cl}\end{array} + n\,\mathrm{H_2N{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}NH_2}$$

$$\rightarrow \left[\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \uparrow\\ \mathrm{{-}P{-}NH{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}NH{-}}\\ |\\ \mathrm{OEt}\end{array}\right]_n + 2n\,\mathrm{HCl},$$

$$n\,\mathrm{EtO{-}}\overset{\overset{\displaystyle O}{\uparrow}}{\mathrm{P}}\!\begin{array}{l}\diagup \mathrm{Cl}\\ \diagdown \mathrm{Cl}\end{array} + n\,\mathrm{H_2N{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}NH_2}$$

$$\rightarrow\ n\,\mathrm{EtO{-}}\overset{\overset{\displaystyle O}{\uparrow}}{\mathrm{P}}\!\begin{array}{l}\diagup \mathrm{NH{-}CO}\diagdown\\ \diagdown \mathrm{NH{-}CO}\diagup\end{array}\!\mathrm{CH_2} + 2n\,\mathrm{HCl}.$$

D'autre part, il est très probable que l'acide chlorhydrique formé clive une partie des liaisons $-\overset{\uparrow}{\underset{|}{\mathrm{P}}}\mathrm{O{-}C_2H_5}$ ainsi que nous l'avons observé dans d'autres réactions de polycondensation [(1), (2)]. On constate que les taux de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont compris entre ceux calculés pour les motifs suivants :

$$\left[\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \uparrow\\ \mathrm{{-}P{-}NH{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}NH{-}}\\ |\\ \mathrm{OH}\end{array}\right] \quad \text{(I)}$$

$$\left[\begin{array}{l}\mathrm{O}\\ \uparrow\\ \mathrm{{-}P{-}NH{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}NH{-}}\\ |\\ \mathrm{OEt}\end{array}\right] \quad \text{(II)}$$

Calculé % pour $C_3H_5N_2PO_4$ (I) : C 21,95; H 3,05; P 18,90; N 17,07.

Calculé % pour $C_5H_9N_2PO_4$ (II) : C 31,25; H 4,68; P 16,14; N 14,58.

Le fait que le rapport N/P soit inférieur à 2 peut s'expliquer par une légère décomposition du malonamide.

Le taux d'hydrogène n'est pas très significatif, en raison des difficultés inhérentes au dosage de cet élément dans les produits phosphorés qui se fait en présence d'anhydride tungstique toujours légèrement humide. Si l'on apporte une correction, ce taux retombe à 3,80 % environ.

Il n'est pas exclu qu'il se soit formé aussi des composés cycliques. Néanmoins, l'insolubilité, la très forte viscosité du produit à chaud et sa dureté à froid font plutôt penser qu'il s'agit principalement d'un polymère.

Hydrolyse du produit brut. — 15 g environ de substance ont été traités par un excès d'eau. Nous avons ainsi obtenu une solution jaune à fluorescence verte. Cette solution aqueuse, après évaporation à sec sous vide, à température ambiante, a été reprise par l'alcool absolu et centrifugée. Nous avons eu alors une solution alcoolique et un résidu insoluble important (4,8 g) qui a été identifié comme étant de l'orthophosphate monoammonique ainsi que le montrent sa chromatographie bidimensionnelle et les résultats analytiques suivants :

Analyse : PO_4H_6N, calculé %, P 26,95; N 12,17; trouvé %, P 26,65; N 12,07.

Après avoir chassé presque tout l'alcool de la solution alcoolique, nous l'avons reprise par un léger excès d'éther. Une huile brune s'est séparée (4,5 g environ) et la solution éthérée restant après évaporation du solvant a donné un liquide d'odeur caractéristique et de couleur jaune (5 g environ). Par distillation sous le vide de la trompe à eau, il est possible de séparer 2 g environ de malonate neutre d'éthyle (É 90-95°C), légèrement souillé d'acide acétique (température d'ébullition du malonate neutre d'éthyle sous 18 mm donnée par la littérature : 94-96°C). La chromatographie du résidu de distillation a montré qu'il est constitué essentiellement par de l'acide malonique.

L'huile reprise par très peu d'alcool et reprécipitée plusieurs fois par le dichloro-1.2 éthane a conduit finalement à une huile très épaisse pratiquement exempte d'orthophosphate d'ammonium. La chromatographie monodimensionnelle sur papier Arches 302 de cette fraction, avec le butanol acétique comme solvant, a mis en évidence les taches des sels d'ammonium des acides éthylphosphorique et malonique, ainsi que des traces de pyrophosphate diéthylique et d'orthophosphate monammonique. L'analyse du mélange a montré que tout l'azote s'y trouve à l'état d'ion ammonium. Les difficultés de séparation des différents constituants nous ont empêchés d'établir un bilan pondéral. Nous avons, en outre, au cours des différents fractionnements, isolé des quantités très faibles de produits non phosphorés, non identifiés, qui sont vraisemblablement des produits de décomposition, de cyclisation, et de condensation de dérivés maloniques, responsables de la coloration et de la fluorescence des fractions.

Mécanisme. — Les résultats obtenus dans l'hydrolyse du produit semblent confirmer la structure supposée d'après les résultats analytiques et suggèrent le mécanisme suivant : l'eau clive les liaisons P—N en donnant,

d'une part, soit de l'acide éthylphosphorique soit de l'acide orthophosphorique — si le groupement éthyle a été clivé — et, d'autre part, le malonamide ainsi régénéré (que le composé soit linéaire ou cyclique). Le malonamide, en présence d'un excès d'eau en milieu acide, se décompose alors en ion ammonium et acide malonique. La proportion relative d'acide orthophosphorique et de phosphate monoéthylique montre bien que le clivage par HCl des groupements éthyle n'est pas négligeable.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) J. P. Vives, J. Navech et J. Petit, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 922.

(2) M. T. Boisdon, A. Munoz et J. P. Vives, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 956.

(*Laboratoire de Chimie physique II,*
Nouvelle Faculté des Sciences, Toulouse
et *Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,*
Thiais, Seine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation du* O, O-*di*-(2-*aminoéthyl*)-*dithiophosphate*. Note (*) de MM. **Pierre Courtemanche** et **Jean-Claude Merlin**, transmise par M. Georges Champetier.

Les auteurs présentent une méthode de synthèse du O,O-di-(2-aminoéthyl-dithiophosphate à partir de l'éthanolamine et du pentasulfure de phosphore. La pureté du composé a été étudiée par analyse chromatographique sur couche mince en utilisant la technique générale de Lamotte. Le poids moléculaire a été déterminé par potentiométrie et vérifié par analyse élémentaire.

Le but de notre travail a été d'introduire une fonction amine primaire sur les groupements éthyle de l'acide diéthyldithiophosphorique. Le procédé classique de préparation d'un O, O-dialcoyldithiophosphate consiste en une réaction directe dans un solvant inerte entre un alcool et le pentasulfure de phosphore en quantités stœchiométriques :

$$4\,ROH + P_2S_5 \rightarrow 2\,(RO)_2P(S)\,SH + H_2S\uparrow.$$

Dans notre cas précis, nous avons essayé la réaction directe de l'éthanolamine sur le pentasulfure de phosphore. Outre la difficulté d'obtenir un milieu réactionnel convenable, la complexité des mélanges obtenus révélée par analyse chromatographique sur couche mince selon la technique de Lamotte [1] nous a contraints à abandonner cette voie. Il apparaissait une dizaine de composés en quantités à peu près équivalentes, ce qui se comprend aisément, étant donné les possibilités de réaction des groupements —NH_2 et —OH, amenant la formation de liaisons —P—N—C— et —P—O—C—, de monoesters, de diesters symétriques, dissymétrique, cyclique (et peut-être de produits de condensation) qui peuvent en résulter.

Nous avons alors envisagé la synthèse du produit désiré de la façon suivante :

— blocage de la fonction amine de l'éthanolamine par le groupement phtalyle, d'où la formation de l'hydroxyéthylphtalimide (I);

— action de P_2S_5 sur (I), qui mène à l'O, O-diphtalimidoéthyldithiophosphate (II);

— action de l'hydrazine sur (II), qui provoque la scission du groupement phtalyle et la formation de l'O, O-diaminoéthyldithiophosphate (III).

Le schéma réactionnel est le suivant (*fig.* 1).

L'hydroxyéthylphtalimide (I) a été préparé par action de l'anhydride phtalique (1 mole) sur l'éthanolamine (1 mole) :

— en autoclave à 210°C selon Wenker [2];

— au bain de vapeur à 100°C [3].

Dans les deux cas le rendement en alcool est de l'ordre de 90 % après recristallisation dans l'eau; F 128-129°C; N %, calculé, 7,33; trouvé 7,20.

Nous avons légèrement modifié la méthode générale de Hoegberg et Cassaday ([4]) pour préparer le O, O-diphtalimidoéthyldithiophosphate (II). A 200 g de (I) (4 moles) en solution dans 600 ml de benzène bouillant, nous ajoutons sous agitation 58,2 g de P_2S_5 pulvérisé (1 mole). La réaction est vive au début; au bout de 3 h sous reflux, elle est totale et nous avons une solution rouge orangé. Après refroidissement, nous précipitons (II) par addition d'un volume double d'éther anhydre. Petits prismes blancs. Rdt 84 %; F 123-124°C; N %, calculé, 5,88; trouvé, 5,74.

$H_2N-CH_2-CH_2OH$ + Φ(CO)₂O → Φ(CO)₂N-CH₂-CH₂OH (I)

(I) + P_2S_5 → [Φ(CO)₂N-CH₂-CH₂-O]₂ P(S)SH (II)

(II) + H_2N-NH_2 → {[Φ(CO-NH-CH₂-CH₂-O)(CO-NH-NH₂)]₂ P(S)SH} → $(NH_2-CH_2-CH_2-O)_2P(S)SH$ (III)

Fig. 1.

La phase finale consiste en la régénération de la fonction amine primaire. Pour cela, nous avons repris la méthode utilisée par Hirt et Berchtold ([5]) pour préparer certains esters phosphoriques aminés. D'après les travaux de Barber et Wragg ([6]), l'action de l'hydrazine sur un composé phtalimidé donne un composé d'addition instable qui se scinde en phtalylhydrazide et en l'amine désirée (*fig.* 2).

Φ(CO)₂NR + N_2H_4 → [Φ(CO-NHR)(CO-NH-NH₂)] → Φ(CO)₂(NH-NH) + RNH_2

Fig. 2.

Nous avons opéré de la façon suivante :

A une suspension de 38,1 g de (II) (0,08 mole) dans 200 ml de méthanol, nous ajoutons 24,5 g d'hydrate d'hydrazine à 98 % (0,48 mole). Le mélange s'échauffe, prend une coloration jaune et tout se dissout. Après une douce ébullition de 10 mn, il se forme des particules solides et très rapidement

le mélange se solidifie en une masse spongieuse. Cette masse est dissoute dans le méthanol (environ 1,8 l) sous reflux. La liqueur est filtrée dans un récipient contenant 25 ml de pipéridine pour empêcher la recristallisation du phtalylhydrazide. De la liqueur mise au réfrigérateur pendant 12 h, se sépare sous forme de belles aiguilles incolores le O, O-diaminoéthyldithiophosphate qu'on filtre et lave avec 20 ml de méthanol glacé. Nous obtenons 10,5 g de produit de point de fusion 173-174°C. Rdt 60 %. ($C_4H_{13}N_2O_2PS_2$, M = 216; calculé %, C 22,22; H 6,02; N 12,96; trouvé %, C 22,52; H 6,26; N 13,08).

Le rendement global par rapport à l'éthanolamine de départ est ainsi de 45 %. L'O, O-diaminoéthyldithiophosphate n'est pas soluble à froid dans la plupart des solvants organiques usuels. Par contre, il est très soluble dans l'eau et donne une liqueur de caractère très alcalin.

Le test au nitroprussiate nous assure de la fonction amine primaire. L'analyse chromatographique sur couche mince [1] s'est révélée un moyen sûr et rapide pour suivre la pureté des composés (II) et (III) à chaque phase de la préparation. Nous avons opéré sur couche de gel de silice (SiO_2G de Merck) avec le solvant butanol tertiaire-acétone-ammoniaque concentrée-eau (50 : 40 : 10 : 10). Nous révélons le groupement thiophosphate au réactif molybdique (tache bleue) et la fonction amine à la ninhydrine. La plaque est divisée en deux parties, ce qui nous permet de révéler le groupement thiophosphate d'une part, et la fonction amine d'autre part, sur des taches ayant migré exactement dans les mêmes conditions. Dans le cas du composé (III), nous n'avons qu'une tache contenant le groupement thiophosphate, tandis que la révélation à la ninhydrine fait apparaître à côté d'une tache de même R_f que la précédente quelques traces d'impuretés (aminées probablement). Il peut s'agir surtout de pipéridine retenue dans les cristaux. Nous n'avons pas tenté de l'éliminer.

Nous avons pu déterminer par potentiométrie la masse moléculaire de (III) et en déduire quelle était la forme de cette molécule en solution dans l'eau. Il a été possible d'opérer de deux façons :

— *Titrage de la solution aqueuse de* (III) *par* $HClO_4$:

Au point équivalent nous avions : 5,63 ml $HClO_4$, 0,1019 N pour 125,35 mg de (III) et 4,31 ml $HClO_4$, 0,1019 N pour 95,8 mg de (III), soit M $\neq$ 218.

La fixation de 1 mole de $HClO_4$ par mole de (III) permet de conclure qu'il y a un groupement $—NH_2$ libre par mole de (III).

— *Titrage par* NaOH *de la solution aqueuse de* (III) *acidifiée par* $HClO_4$:

Nous avons alors deux points équivalents. Le premier correspond à l'excès de $HClO_4$ et permet le calcul de la quantité de $HClO_4$ consommé par (III). Le second (vers pH 9,6) correspond à la neutralisation de deux $—NH_3^+$:

— un $—NH_3^+$ provenant de la fixation de 1 H^+ de $HClO_4$;

— un $—NH_3^+$ provenant de la fixation interne du H^+ du groupement $>P\begin{smallmatrix}\nearrow S\\ \searrow SH\end{smallmatrix}$.

Le second point équivalent ne peut pas se déterminer avec une aussi bonne précision que le premier, qui seul est utilisé pour la mesure de la masse moléculaire :

	Point équivalent. 1er.	Point équivalent. 2e.	
101,4 mg de (III) + 10 ml $HClO_4$, 0,1019 N........	1,125	3,08	V (ml)
130 mg de (III) + 20 ml » »	2,95	5,45	NaOH 0,485 N

soit M ≠ 218.

La potentiométrie confirme la présence de traces d'impuretés aminées, détectées par chromatographie.

Il ressort de ces déterminations que le produit existe sous forme de zwitterion. Étant donné sa structure, on peut penser à une chélation entre le groupement —SH et un groupement $—NH_2$ par transfert de proton.

Le spectre infrarouge de (III) enregistré sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 337 présente des bandes d'absorption intéressantes dans le domaine 1300-400 cm^{-1} (pastille de KBr). Nous avons relevé les nombres d'onde suivants : 1260, 1160, 1070, 1000, 970, 895, 875, 765, 750, 690, 595, 475 et 410.

Le spectre ultraviolet de (III) en solution dans l'eau enregistré sur spectrophotométre Beckmann DB présente un épaulement pour $\lambda = 220$ mμ ($\varepsilon = 3\,500$).

M. Lamotte a collaboré pour la partie potentiométrique.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) A. Lamotte, M. Porthault et J. C. Merlin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 919-922.
(2) H. Wenker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 422.
(3) *Org. Synth.*, n° 32, 1952, p. 18.
(4) E. T. Hoegberg et J. T. Cassaday, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 557.
(5) R. Hirt et R. Berchtold, *Helv. Chem. Acta*, 40, n° 6, 1957, p. 1928-1932.
(6) H. J. Barber et W. R. Waragg, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1331.

(*Laboratoire de Chimie minérale et analytique, Faculté des Sciences, 1, rue Raulin, Lyon, 7e, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation stéréosélective du désoxy-1 nitro-1 L-mannitol.* Note (*) de MM. **Stephan Dov Gero** et **Jacques Defaye**, transmise par M. Jean Roche.

Ce travail décrit la préparation stéréosélective du désoxy-1 nitro-1 L-mannitol et du L-mannitol à partir du L-arabinose et du nitrométhane.

La condensation, catalysée par les bases, d'un aldéhyde avec le nitrométhane, est devenue, depuis sa découverte par Henry en 1895 [1], une réaction importante de la chimie des sucres.

Cette méthode est généralement applicable pour l'allongement de la chaîne carbonée des aldoses ou pour la cyclisation de différents types de dialdéhydes [2].

Dans le premier cas, un seul et dans le second cas, trois nouveaux centres asymétriques sont créés susceptibles de donner naissance respectivement à deux et à huit stéréoisomères.

Malgré cet inconvénient, cette réaction a été utilisée pour la synthèse d'aldoses, de désoxy-2 aldoses et d'aminodésoxy sucres avec des rendements variables [2].

Une certaine stéréosélectivité a parfois pu être obtenue. Il est, cependant, surprenant que pour des composés importants et difficilement accessibles par d'autres méthodes tels les D- et L-mannosamine et les L-mannose et L-mannitol, les rendements n'aient pu être améliorés.

On sait que la réaction de condensation d'un aldéhyde avec le nitrométhane, étant de type aldolique, est réversible [3].

Ceci implique par conséquent deux possibilités; ou bien l'isomère le plus stable se formera de façon prépondérante ou bien l'isomère se formant avec la plus grande rapidité sera prédominant.

Compte tenu de cette situation complexe, on peut s'attendre à ce que le temps de réaction du composé aldéhydique avec le nitrométhane présente une grande importance en conditionnant la prépondérance de l'un des isomères.

Un temps de réaction court doit permettre d'isoler le produit cinétique alors que si le temps de réaction est long, c'est le produit thermodynamiquement le plus stable qui doit être isolé.

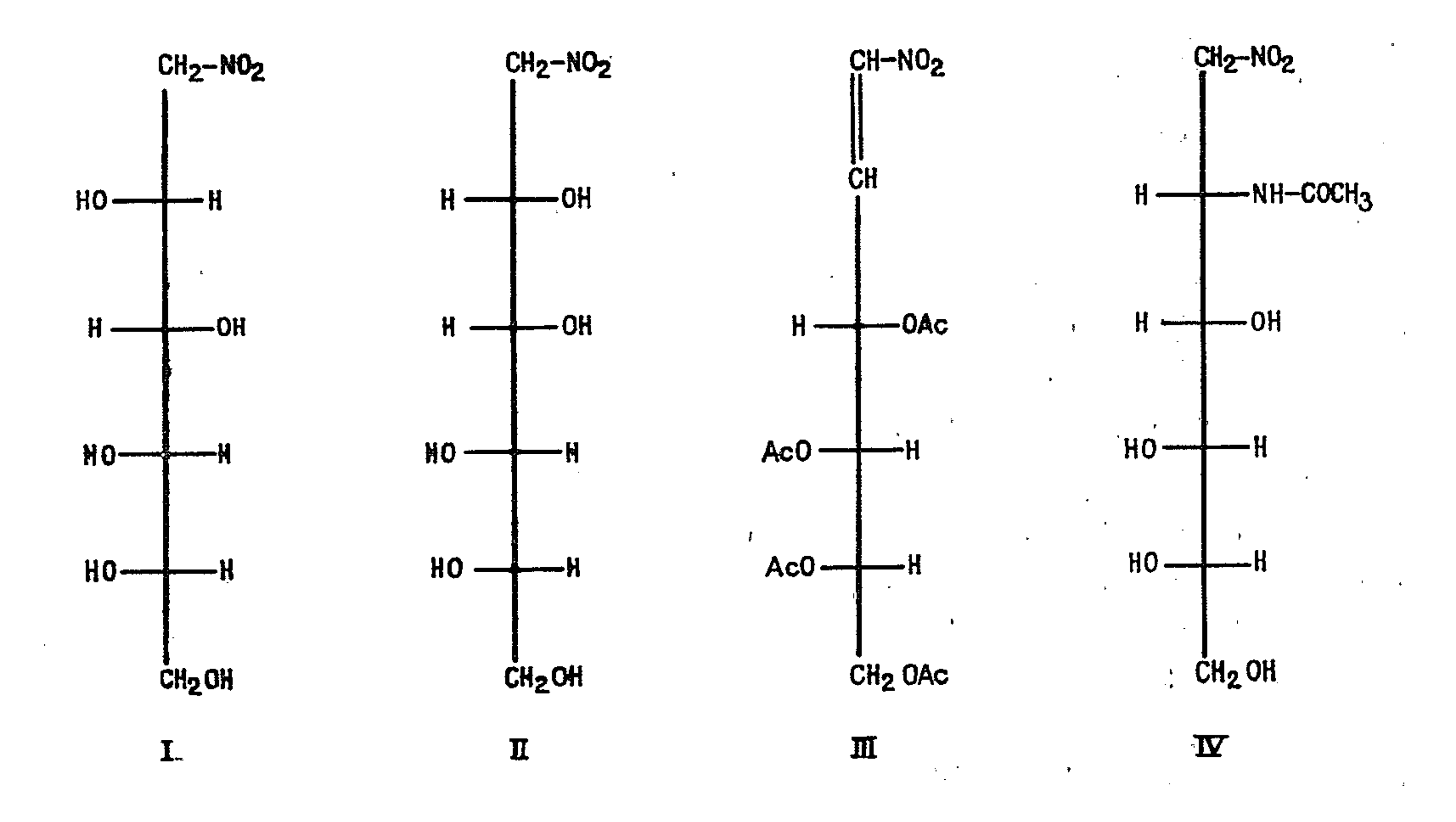
Ces considérations nous ont amenés à revoir les conditions de la réaction de condensation d'un aldéhyde avec le nitrométhane dans le cas particulier de la synthèse de la L-mannosamine et du L-mannitol à partir du L-arabinose.

Dans leur premier travail, Sowden et Fischer [4] obtiennent un mélange des deux isomères possibles, le désoxy-1 nitro-1 L-glucitol (I) et le désoxy-1 nitro-1 L-mannitol (II) avec un rendement de 17 et 19 %.

Plus récemment, Sowden ([5]) rapporte de meilleurs rendements [21 et 25 % respectivement pour (I) et (II)], mais le produit obtenu est toujours un mélange d'épimères.

Le temps de réaction généralement utilisé pour les condensations d'aldéhydes avec le nitrométhane varie de 3 à 20 h. Dans le cas du L-arabinose, des durées de 18 et 20 h ont été appliquées [([4]), ([5])].

Dans nos essais, nous avons tenté d'appliquer une période de réaction plus longue, en espérant de cette façon obtenir le produit le plus stable en prédominance. Après 67 h de réaction, *un seul isomère*, le désoxy-1 nitro-1 L-mannitol (II) ([10]) était présent dans le milieu réactionnel brut. Après recristallisation, ce composé a été obtenu avec un rendement de 90 %.



Nous avons noté l'absence complète de désoxy-1 nitro-1 L-glucitol (I) dans les eaux mères de cristallisation.

Il semble par conséquent que la réaction de condensation du L-arabinose avec le nitrométhane soit du type thermodynamique. Néanmoins, l'insolubilité du sel de sodium de l'isomère érythro (II) qui a cristallisé dans le milieu réactionnel n'est probablement pas étrangère à l'orientation stéréosélective de la réaction.

Le désoxy-1 nitro-1 L-mannitol (II) a été converti sous les conditions de la réaction de Nef ([6]) en L-mannose isolé sous forme de sa phénylhydrazone avec un rendement de 81 % ([10]).

Par clivage de ce composé par l'aldéhyde benzoïque suivi d'une réduction par le borohydrure de sodium, nous avons obtenu le L-mannitol, caractérisé sous forme de son héxaacétate ([10]) et avec un rendement de 73 % par rapport au L-arabinose de départ.

Le traitement par l'ammoniaque en solution-méthanolique du L-arabo tétra-O-acétyl nitro-1 hexène (III) obtenu à partir du désoxy-1 nitro-1 L-mannitol nous a fourni exclusivement le didésoxy-1.2 nitro-1 acétamido-2 L-mannitol (IV) ([10]).

Nos résultats sont, dans ce domaine, à rapprocher des travaux de O' Neill ([7]). Cet auteur pensait avoir obtenu une addition stéréospécifique de l'ammoniaque sur l'arabo tétra-O-acétyl nitro-1 hexène, aboutissant ainsi exclusivement comme dans notre cas à un seul stéréoisomère, le didésoxy-1.2 nitro-1 acétamido-2 mannitol.

Ce résultat a été ensuite contesté par Sowden et Oftedahl ([8]).

Nos travaux suggèrent qu'à la suite d'un contrôle insuffisamment rigoureux des conditions d'addition du nitrométhane sur l'arabinose, O' Neill ([7]) a pu obtenir seulement l'isomère manno-, résultat alors analogue à celui que nous rapportons ici. Rappelons que récemment, Satoh et Kiyomoto ([9]) ont montré que le rendement en didésoxy-1.2 nitro-1 acétamido-2 mannitol était augmenté dans une proportion très importante lorsque, au lieu du mélange d'isomères gluco- et manno- (I), (II), on utilise comme produit de départ pour l'addition de l'ammoniaque le désoxy-1 nitro-1 mannitol pentaacétate.

L'ensemble de ces résultats, rapprochés des nôtres, suggère que la stéréochimie de la double liaison dans l'arabo tétra-O-acétyl nitro-1 hexène peut être étroitement dépendante de la configuration manno- ou gluco- du nitro-polyol de départ. Nous poursuivons actuellement l'étude de ce problème.

Il semble que, dès à présent, nos résultats sont susceptibles d'être utilisés pour la préparation en bons rendements du L-mannitol, du L-mannose ainsi que des L-mannosamine et D-mannosamine (à partir du D-arabinose).

Description des expériences. Préparation du désoxy-1 nitro-1 L-mannitol. — A une suspension refroidie dans la glace de L-arabinose (30 g) dans 150 ml de méthanol absolu et 150 g de nitrométhane, on ajoute avec agitation et sur une période de 30 mn, 230 ml de méthanolate de soude 1,18 N. Au bout de quelques minutes, on constate la clarification complète de la solution suivie rapidement de l'apparition d'une nouvelle suspension.

Le milieu réactionnel est maintenu à 2° pendant 2 h 30 mn puis porté à température ordinaire pendant 67 h, toujours à l'abri de l'humidité.

Le précipité abondant après dilution avec 300 ml d'éther sec est alors séparé par filtration et, après lavage par l'éther sec, dissous dans 300 ml d'eau glacée et déminéralisé par passage sur une colonne d'amberlite IR 120 (H^+). L'effluent, concentré sous pression réduite à 30°, est séché par plusieurs portions d'éthanol absolu.

Le résidu solide obtenu montre une seule tache par chromatographie sur papier dans les solvants (I) et (II) ([11]) avec une légère contamination

par du L-arabinose. Par recristallisation dans l'éthanol absolu, on obtient 38 g de désoxy-1 nitro-1 L-mannitol [10]. L'examen des eaux mères montre l'absence complète de l'épimère glucitol correspondant.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) L. HENRY, *Comptes rendus*, 120, 1895, p. 1265.

(2) F. W. LICHTENTHALER, *Angew. Chem.*, Intern. Ed., 3, 1964, p. 211.

(3) H. B. HASS, *Ing. Eng. Chem.*, 35, 1943, p. 1146. H. B. HASS et E. F. RILEY, *Chem. Rev.*, 32, 1943, p. 373.

(4) J. C. SOWDEN et H. O. L. FISCHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1048.

(5) J. C. SOWDEN, *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Éd. R. L. Whistler et M. L. Wolfrom, Academic Press, London, 1962, vol. 1, p. 132.

(6) J. U. NEF, *Ann.*, 280, 1894, p. 263.

(7) A. N. O'NEILL, *Can. J. Chem.*, 37, 1959, p. 1747.

(8) J. C. SOWDEN et M. L. OFTEDAHL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 2303.

(9) C. SATOH et A. KIYOMOTO, *Chem. Pharm. Bull.*, 12, 1964, p. 615.

(10) Les substances décrites dans ce travail ont donné des analyses élémentaires en bon accord avec la théorie. Les constantes physiques sont rigoureusement identiques à celles rapportées dans la littérature.

(11) Nous avons utilisé la chromatographie descendante sur papier Whatman n° 1 avec le système de solvant : 1° *n*-butanol-acide acétique-eau (4 : 1 : 5 v/v); 2° *n*-butanol saturé d'eau. Les chromatogrammes ont été révélés par le réactif de Partridge ou le periodate-benzidine.

(12) Cette étude a bénéficié d'une aide matérielle de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique auprès du Premier Ministre, Comité de Biologie moléculaire, Convention n° 61-FR-172.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

GÉOLOGIE. — *Notions fondamentales pour la géologie de l'Ossola-Tessin; nouveaux aspects du mécanisme orogénique alpin.* Note (*) de M. **André Amstutz**, présentée par MM. Pierre Pruvost et Paul Fourmarier.

Les déformations transversales de l'Ossola-Tessin ont pu se faire dès la fin des subductions simploniques, en une Quatrième phase tectogène, et ont pu s'accentuer plus tard, en même temps qu'une longue continuation d'ajustements isostatiques.

Les diastrophismes qui ont suivi cette quatrième phase sont les multiples et importantes subductions cisaillantes éocènes qui ont eu lieu de part et d'autre des zones penniques, et qui doivent être groupées en une Cinquième phase tectogène.

Au Nord du Pennique, ces subductions éocènes se sont faites en série, successivement et côte à côte, et ont entraîné sous les zones Saint-Bernard et simploniques les sédiments mésozoïques accumulés dans la dépression longitudinale formée à l'avant des subductions crétacées par ces subductions elles-mêmes. Elles apparaissent aujourd'hui dans la bande mésozoïque, avec lames paléozoïques, qui s'allonge de Courmayeur à Sion et Airolo, tandis que les nappes préalpines sont les restes de leurs produits d'écoulement subséquent. Leurs structures et autres caractères essentiels, leur action de compression et plissement sur les parties frontales des nappes simploniques, leur coupure par les subductions helvétiques oligocènes, et les raisons tant stratigraphiques que tectoniques qui me font enraciner les nappes helvétiques à Chamonix plutôt qu'à Courmayeur, je les ai indiquées en 1962 et 1963 dans les *Comptes rendus* cités ci-dessous, auxquels je renvoie, plutôt que de les reprendre dans cette Note.

De même, je n'allonge pas celle-ci à propos des diastrophismes éocènes effectués au Sud du Pennique. Je me limite ici à dire qu'ils consistent surtout en trois phénomènes : l'accentuation du basculage des racines simploniques et Sesia; la subduction de la zone d'Ivrée sous la zone Sesia, avec création de la bande dite du Canavese, faite d'une couverture de zone d'Ivrée allant du Permocarbonifère au Crétacé; et un plissement partiel du Mésozoïque sudpennique. Ces phénomènes sont évidemment dus à une reprise du courant subcrustal créateur de géosynclinal et de Première phase tectogène, avec modification consécutive du bourrelet infracrustal alpin, que je représenterai prochainement en une série de coupes figurant la tectogenèse alpine dans toute l'épaisseur de l'écorce terrestre. (1), (2), (3).

(*) Séance du 14 juin 1965.

(1) L'essentiel du hors texte que j'ai présenté à l'Académie réside dans l'ordre chronologique des événements tectoniques, dans l'ordre de succession des diastrophismes créateurs des structures de l'Ossola-Tessin, mais, pour mieux concevoir ceux-ci, pour mieux les comprendre, il faut bien noter ceci :

L'une des conclusions qui se dégagent de mon travail dans les Alpes occidentales a trait au mécanisme de formation des nappes et montre que les principales nappes de cette chaîne résultent de subductions plus ou moins cisaillantes suivies d'écoulement dans les dépressions créées par ces subductions elles-mêmes. Il me paraît donc nécessaire de bien distinguer dans les diastrophismes alpins : d'une part, le phénomène *primordial* que constituent les subductions provenant vraisemblablement d'entraînement par les courants subcrustaux, et d'autre part, le phénomène *complémentaire et amplificateur* que représentent les écoulements par gravité. Et il me paraît d'autant plus utile et important de bien faire cette distinction de causes et d'effets, qu'elle n'a apparemment jamais été faite jusqu'à présent dans les considérations émises tant sur la schistosité en général que sur le mode de formation des nappes.

(²) A propos de courants subcrustaux, il faut rendre hommage à Alf. Rittmann pour l'immense progrès qu'il a réalisé dans la connaissance de l'orogenèse en général lorsqu'il a étudié la distribution des températures dans l'écorce terrestre et qu'il en a déduit l'inclinaison de la sous-face près du bord des continents, en appliquant d'heureuse façon le principe de Pekeris sur le sens des courants magmatiques dérivant de l'inclinaison des géoisothermes. Car ceci devait l'amener aux notions de courant primordial créateur de géosynclinal et de courant secondaire s'adjoignant ultérieurement au premier pour produire une « phase d'engloutissement » suivie d'arrêt des courants et de « phase de surrection », et car, notons-le bien, ceci devait lui permettre de prévoir, de préfigurer (d'une manière évidemment très globale) ce qu'on peut inférer des données alpines précitées sans même connaître ou utiliser pour cela la théorie de Rittmann.

Cette dernière remarque donne tout son sens à la parfaite convergence qui apparaît entre la théorie de Rittmann et les causes profondes que j'ai logiquement déduites d'observations faites à la superficie de la croûte terrestre. Il n'y aurait sans doute pas là une telle convergence si les raisonnements de Rittmann n'étaient pas justes et si mes déductions, faites indépendamment de cette théorie, n'étaient pas également justes.

(³) Dans mes travaux indiqués ci-dessous, se trouvent nombre de détails qui ne pouvaient être ajoutés à ce dépliant et à cette présentation :

Sur les Pennides près de Domodossola (*Arch. sc.*, Genève, 3, 1950).
Pennides au Sud d'Aoste et nappe du Mont-Rose (*Arch. sc.*, 3, 1950).
Sur la zone dite des racines (*Arch. sc.*, 4, 1951).
Sur l'évolution des structures alpines (*Arch. sc.*, 4, 1951).
Sur le paléozoïque des Pennides au Sud d'Aoste (*Arch. sc.*, 4, 1951).
Inversion dans la tectogenèse des Pennides (*Comptes rendus*, 234, 1952).
Différenciations longitudinales dans le géosynclinal alpin (*Comptes rendus*, 234, 1952).
Complément à deux Notes sur la tectogenèse alpine (*Comptes rendus*, 234, 1952).
Pennides dans l'Ossola et problème des racines (*Arch sc.*, 7, 1954).
Nappe de l'Emilius (*Arch. sc.*, 7, 1954).
Structures alpines; Ossola, cœur du problème (*Comptes rendus*, 241, 1955).
Subductions successives dans l'Ossola (*Comptes rendus*, 241, 1955).
Chronologie et causes profondes (*Comptes rendus*, 241, 1955).
Sur le Permocarbonifère des Pennides (*Comptes rendus*, 241, 1955).
Pennides au Nord du lac de Côme (*Arch. sc.*, 8, 1955).
Subductions et nappes simploniques (*Comptes rendus*, 244, 1957).
Roches Saint-Bernard entre Étroubles et Liddes (*Arch. sc.*, 12, 1959).
Conclusions de recherches géologiques (*Comptes rendus*, 253, 1961).
Carte géologique de la vallée de Cogne, etc. et Notice (*Arch. sc.*, 15, 1962).
Zones Courmayeur-Airolo et Chamonix-Urseren (*Comptes rendus*, 255, 1962).
Zones radicales Chamonix-Urseren et Courmayeur-Airolo (*Comptes rendus*, 257, 1963).
Compte rendu d'une Session spéciale dans les Alpes (*Bull. Soc. belge géol.*, 1963).

(41, *quai Wilson, Genève, Suisse*).

ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Origine du mésoderme dans la régénération postérieure chez* Syllis amica *Quatrefages* (*Annélide Polychète*). Note (*) de

M. **Bénoni Boilly**, présentée par M. Étienne Wolff.

Dans la régénération postérieure de *Syllis amica* Q. les épithéliums cœlomiques de l'extrémité du dernier segment fournissent les cellules nécessaires à la régénération du mésoderme. Les premières phases de la dédifférenciation de la splanchnopleure sont décrites.

Chez les Annélides Polychètes, le rôle du mésoderme dans l'édification du blastème de régénération et la détermination de l'origine des cellules régénératrices mésodermiques ont, depuis longtemps, retenu l'attention des chercheurs. Deux interprétations ont été proposées :

— certains éléments mésodermiques [néoblastes ([1]), ([2]), ([3]); amibocytes ([4]), ([5]); cellules mésenchymateuses ([6]), ([7]); « histoblastes » ([8])] sont totipents;

— le mésoderme ne participe qu'à la reconstitution de ses structures. Dans ce cas, la plupart des auteurs ne précisent pas l'origine du matériel de régénération mésodermique [([9]) à ([15])]. D'autres considèrent qu'il est constitué par des néoblastes ([16]) ou par des fibres musculaires dédifférenciées avec une participation probable des feuillets cœlomiques [([17]), ([18]), ([19])] ou des cœlomocytes ([20]).

Plus récemment, dans une étude concernant la régénération postérieure chez *Syllis amica* Q., nous avons montré que les cellules des épithéliums cœlomiques de l'extrémité du dernier segment sont à l'origine du feuillet mésodermique néoformé ([21]). Peu après, Herlant-Meewis et Nokin ([22]) ont émis l'idée qu'il en est de même chez *Nereis diversicolor* O. F. Müller.

Afin de préciser le comportement des parois cœlomiques après une amputation postérieure, nous avons associé l'examen ultrastructural de vers en régénération aux méthodes histologiques classiques.

Matériel et techniques. — Nous avons utilisé le syllidien *Syllis amica* Quatrefages; cette Annélide présente deux avantages. D'une part, l'absence, en dehors de la période de reproduction, de cellules cœlomiques libres, élimine automatiquement la confusion cellule régénératrice-cellule cœlomique. D'autre part, la rétraction du tube digestif dans les premières 48 h qui suivent l'amputation permet une analyse aisée du comportement des feuillets cœlomiques.

Microscopie photonique : Les techniques utilisées sont les mêmes que précédemment ([21]).

Microscopie électronique : Les tronçons antérieurs sont fixés à l'acide osmique, après ou sans préfixation à la glutaraldéhyde, inclus dans l'épon et débités en coupes ultra-fines et semi-fines intéressant le dernier et

l'avant-dernier segment. Les coupes ultra-minces sont contrastées par le plomb selon Karnowsky et examinées au microscope électronique Siemens-Elmiskop I A. Les autres sont examinées au microscope classique après ou sans coloration.

Résultats. — Nous avons établi ([21]) que les parois cœlomiques de l'extrémité du dernier segment fournissent le contingent de cellules de régénération mésodermique. Dans ce travail, nous illustrerons les premières phases de ce phénomène en décrivant le comportement de la splanchnopleure de l'extrémité du dernier métamère; nous comparerons cet épithélium en dédifférenciation à celui de l'avant-dernier segment.

1. *Microscopie photonique.* — *a.* Après amputation, la splanchnopleure de l'avant-dernier segment ne diffère jamais de celle d'un *Syllis* n'ayant pas été sectionné. Elle est représentée par un très mince feuillet recouvrant la musculature intestinale (*pl.* I, *fig.* 1); de place en place, les noyaux, allongés parallèlement à la surface du tube digestif, soulèvent la membrane cellulaire à l'intérieur du cœlome.

b. 48 h après la section, le feuillet cœlomique péri-intestinal de l'extrémité du dernier segment s'épaissit de façon importante, atteignant 15 μ de hauteur (*pl.* I, *fig.* 2). L'axe de ses cellules s'oriente perpendiculairement à la surface du tube digestif. Au niveau de l'extrémité de l'intestin,

Explication des Planches.

am, anneau musculaire limitant la base du régénérat; *b*, basale; *c*, cœlome; *e*, ergastoplasme; *ed*, épithélium digestif; *fc*, fibres musculaires circulaires; *fl*, fibres musculaires longitudinales; *g*, appareil de Golgi; *i*, inclusion lipidique; *l*, lacune sanguine; *m*, mitochondrie; *mi*, musculature intestinale; *N*, noyau; *n*, nucléole; *re*, réticulum endoplasmique; *sp*, cellules de la splanchnopleure; *v*, vésicule.

Planche I.

Fig. 1. — Paroi de l'intestin de l'avant-dernier segment, 48 h après la section (coupe transversale).

Fig. 2. — Paroi de l'intestin de l'extrémité du dernier segment, 48 h après la section (coupe transversale).

Fig. 3. — Extrémité du tube digestif 48 h après la section (coupe longitudinale); les cellules splanchnopleurales se déplacent vers le front de section (→).

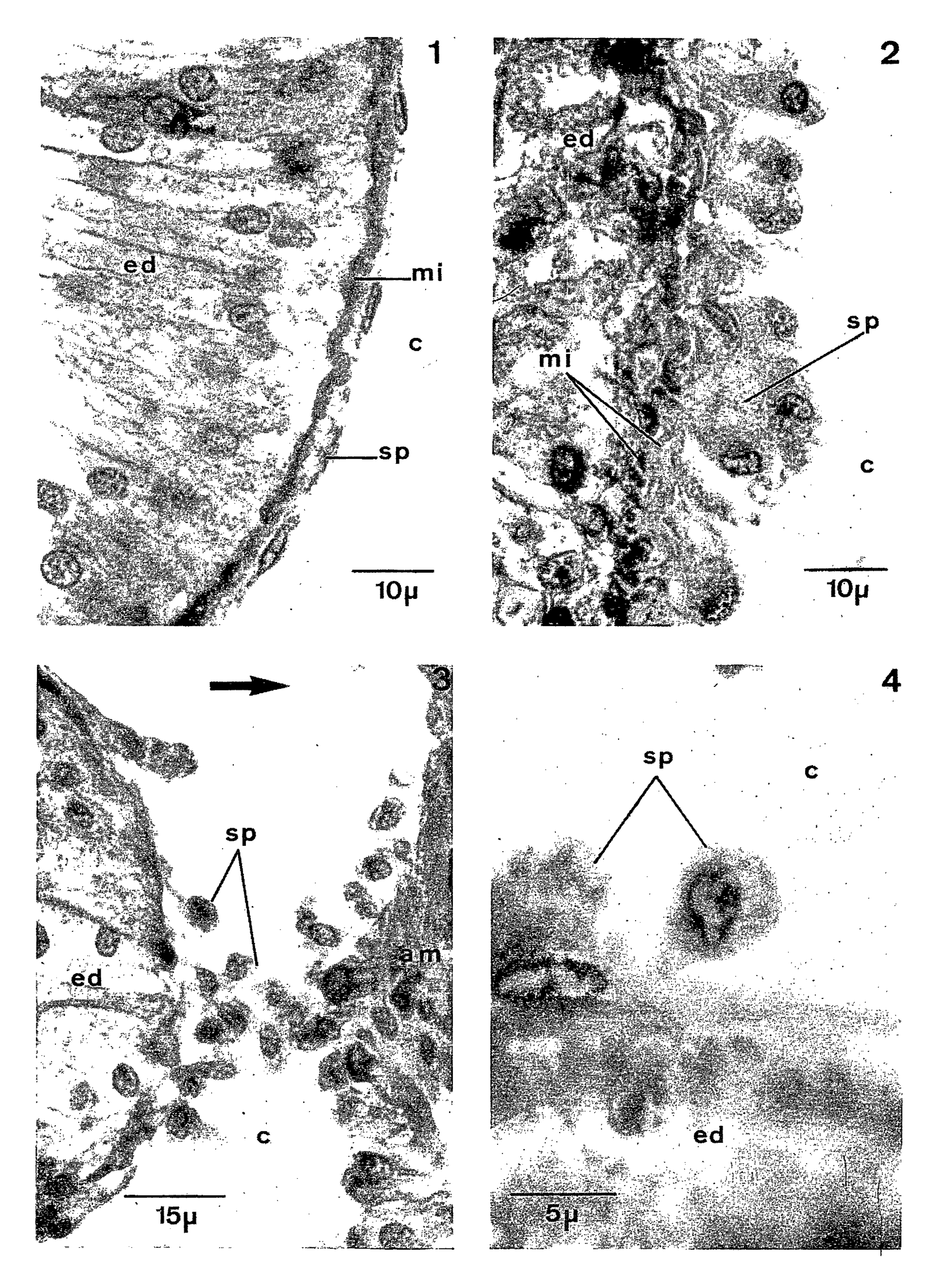
Fig. 4. — Extrémité du dernier segment 48 h après la section (coupe transversale); cellule splanchnopleurale en cours de détachement.

Planche II.

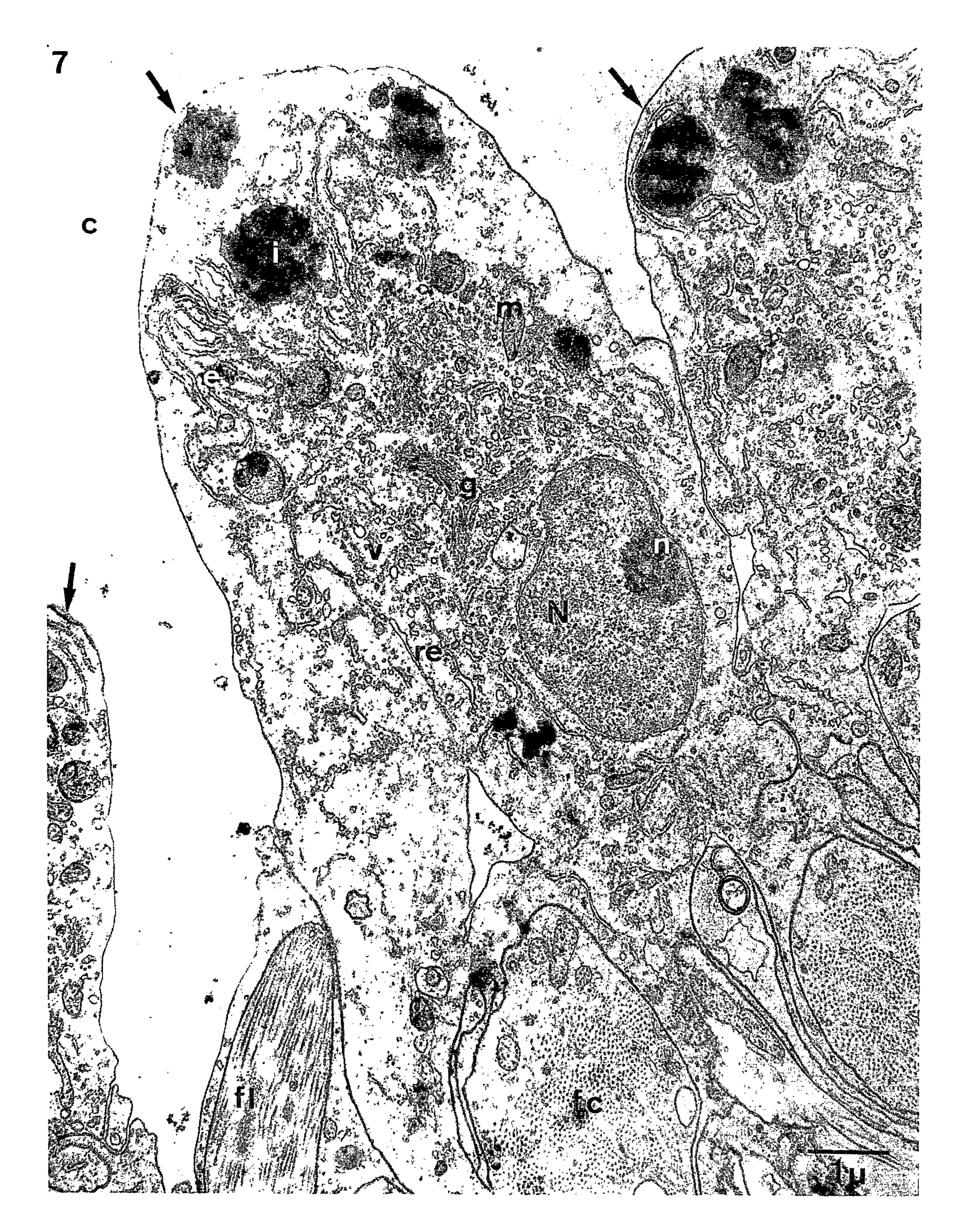
Fig. 5 et 6. — Cellules splanchnopleurales (↘) de l'avant-dernier segment 48 h après la section (coupe longitudinale).

Planche III.

Fig. 7. — Cellules splanchnopleurales (↘) de l'extrémité du dernier segment 48 h après la section (coupe longitudinale).


1
ed
mi
c
sp
10µ
2
ed
sp
mi
c
10µ
3
sp
am
ed
c
15µ
4
sp
c
ed
5µ


5
c
ed
b
fc
re
v
m
i
fl
1µ
6
ed
i
c
N
fc
b
fl
1µ


7
c
i
m
e
g
v
n
N
re
fl
fc
1µ

les cellules splanchnopleurales s'étirent en direction du front de section (*pl.* I, *fig.* 3 et 4).

2. *Microscopie électronique.* — *a.* Comme chez les témoins, la splanchnopleure de l'avant-dernier segment est formée par une assise continue de cellules très aplaties qui recouvrent complètement la musculature intestinale (*pl.* II, *fig.* 5 et 6). Celle-ci comprend deux niveaux constitués chacun d'une seule couche de fibres, l'externe représentant la musculature circulaire, l'interne, la longitudinale. Dans chacune de ces deux zones, les cellules musculaires sont disposées parallèlement entre elles à une certaine distance l'une de l'autre. Ce réseau est séparé de l'épithélium digestif par une basale qui contient de nombreuses lacunes sanguines. Les cellules splanchnopleurales se caractérisent par un cytoplasme très riche en vésicules; elles présentent un réticulum endoplasmique développé, un appareil golgien relativement important et un certain nombre d'inclusions lipidiques. Les ribosomes sont peu abondants.

b. Au niveau de l'extrémité du dernier segment, la splanchnopleure est composée, 48 h après la section, de cellules subcylindriques, généralement piriformes, dont le grand axe est perpendiculaire à la surface du tube digestif (*pl.* III, *fig.* 7). Les contacts cellulaires ne se maintiennent que dans la partie basale, chaque cellule faisant saillie dans le cœlome. A ce stade, leur ultrastructure reste pratiquement inchangée. Puis elles s'allongent considérablement, se détachent et s'insinuent entre l'extrémité du tube digestif et l'épiderme cicatriciel. A ce niveau, et plus particulièrement à proximité de la chaîne nerveuse sectionnée, elles prennent un aspect « néoblastique »; ces éléments, très riches en polysomes, représentent la souche cellulaire qui assurera la régénération du mésoderme.

Conclusion. — L'étude aux microscopes photonique et électronique des premiers stades de régénération postérieure chez *Syllis amica* Q. montre que les cellules des parois cœlomiques de l'extrémité du dernier segment se détachent et s'accumulent derrière l'épiderme cicatriciel dans un délai de 48 h. Il est probable que l'appel de ces cellules de régénération mésodermique ne se fasse sentir que dans la partie distale du métamère situé devant la section. D'autre part, l'absence de réaction des feuillets cœlomiques de l'avant-dernier segment à une amputation confirme nos résultats précédents ([2,3]).

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) G. H. Faulkner, *J. Lin. Soc.*, 37, 1930, p. 109-190.
(2) G. Probst, *Roux'Arch.*, 124, 1931, p. 369-403.
(3) G. H. Faulkner, *J. Morph.*, 53, 1932, p. 23-58.
(4) A. Dehorne, *Arch. Zool. exp. gén.*, Notes et revues, 86, 1949, p. 97-102.
(5) F. Stephan-Dubois, *Arch. Anat. Micr.*, 47, 1958, p. 605-652.
(6) A. Dehorne, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 67, 1933, p. 298-324.
(7) A. Dehorne, *Bull. Inst. Océan.*, 952, 1949, p. 1-4.
(8) A. Malaquin, *Comptes rendus*, 140, 1905, p. 1484.

(9) Y. K. Okada, *Roux'Arch.*, 115, 1929, p. 542-600.
(10) S. Sicard-Brule, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1668.
(11) Y. Thouveny, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 83, 1958, p. 107-111.
(12) Y. Thouveny, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 137.
(13) A. Durand, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 185.
(14) Y. Thouveny, *An. Fac. Sc. Marseille*, 31, 1961, p. 45-69.
(15) Y. Thouveny, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 88, 1963, p. 86-94.
(16) E. Vannini, *Ist. Veneto S. L. ed. A.*, 105, 1947, p. 50-56.
(17) G. Probst, *Roux'Arch.*, 127, 1932, p. 105-150.
(18) J. Cresp, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 82, 1957, p. 255-258.
(19) J. Cresp, *Bull. biol. Fr. et Belg.*, 98, 1964, p. 1-152.
(20) M. E. Clark et R. B. Clark, *Zool. J. Physiol.*, 70, 1962, p. 24-90.
(21) B. Boilly, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2198.
(22) H. Herlant-Meewis et A. Nokin, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 93, 1962-1963, p. 137-154.
(23) B. Boilly, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1414.

(*Institut de Zoologie, Faculté des Sciences, 23, rue Gosselet, Lille, Nord.*)

HISTOLOGIE. — *L'innervation des cellules épithélioïdes du labyrinthe carotidien des Batraciens.* Note (*) de M. **Pierre Laurent** et Mlle **Monique Krieger**, transmise par M. Alfred Fessard.

Des recherches histologiques ont permis de mettre en évidence, au niveau de la zone capillaire du labyrinthe de la Grenouille, une unité fonctionnelle composée de cellules d'un type bien individualisé, innervées par des fibres issues du nerf glosso-pharyngien. Cette observation est un argument en faveur du rôle chémorécepteur de ces cellules.

Bien que de nombreux travaux aient été consacrés à cette question, le rôle physiologique du labyrinthe carotidien des Batraciens reste encore énigmatique. Dans un travail relativement récent, Carman ([1]) a passé en revue les différentes hypothèses formulées à cet égard. De cette étude critique il ressort que le labyrinthe ne peut pas constituer, du fait de sa pauvreté en éléments musculaires, un cœur accessoire, selon l'hypothèse de Noble ([2]); d'autre part, il n'est plus possible d'admettre, avec Brücke ([3]), que l'organe soit destiné à assurer la séparation des sangs hématosé et non hématosé, pas plus d'ailleurs que de régler, de manière active, le volume sanguin pénétrant dans la carotide interne. Pour Carman l'organe favoriserait l'irrigation de la carotide externe : il ralentirait par son réseau capillaire le passage du sang dans la carotide interne avantagée sur le plan hydrodynamique par sa disposition anatomique. Bien que l'organe présente une structure complexe qui ne semble pas absolument indispensable à une éventuelle fonction baroréceptrice et surtout chémoréceptrice, on ne peut, pour des raisons anatomiques et embryologiques, éliminer cette dernière hypothèse. Cependant de nouvelles recherches portant principalement sur l'innervation sont, seules, capables d'apporter les confirmations nécessaires. En effet, l'existence, au niveau de la zone capillaire du labyrinthe, de cellules spéciales rappelant les cellules glomiques des Mammifères a fait l'objet d'un certain nombre de travaux souvent contradictoires; il en est de même en ce qui concerne l'innervation de l'organe.

Nos recherches ont porté sur deux espèces : *Rana temporaria* et *R. esculenta.* A l'aide des méthodes histologiques et en particulier de la coloration à la trioxyhématéine sur coupes sériées nous avons pu confirmer, dans la zone capillaire de l'organe, la présence de cellules dont les caractères correspondent nettement à ceux des cellules épithélioïdes glomiques des Mammifères. Ces cellules sont toujours disposées à l'intérieur des fines travées fibro-élastiques de l'organe; elles sont séparées de la lumière des capillaires par un endothélium. Il faut d'ailleurs noter que ces travées ne délimitent pas un système de capillaires vrais mais constituent un entrelacement de sinus qui n'est pas sans rappeler celui du glomus caro-

tidien (*fig.* 1). Les caractères les plus constants de ces cellules épithélioïdes résident dans leur noyau peu chromophile, arrondi et de taille importante et dans leur cytoplasme peu abondant et nettement délimité (*fig.* 2). En utilisant les méthodes habituelles d'imprégnation du système nerveux, nous avons pu mettre en évidence une innervation qui présente avec ces



cellules des rapports particulièrement intimes. Se détachant d'un rameau constitué par des fibres myélinisées provenant du nerf glosso-pharyngien, de nombreux faisceaux de fibres amyéliniques pénètrent, après avoir formé un plexus à la surface de l'organe, à l'intérieur de la zone capillaire. Ces fibres amyéliniques présentent un parcours très long et passent d'une travée fibro-élastique à l'autre en se dichotomisant fréquemment. Les fibres très fines qui s'en détachent se rapprochent des cellules épithélioïdes qu'elles entourent en formant une corbeille de structure plus ou moins compliquée (*fig.* 4 à 6). A ce niveau, les fibres nerveuses présentent souvent de petits élargissements ou forment des vrilles très serrées. Si dans certains cas l'appareil est d'une très grande complexité, dans d'autres il se réduit à un enroulement d'une ou deux spires autour de la cellule. Parfois la fibre passe seulement à proximité immédiate de la cellule en incurvant son trajet de telle sorte qu'elle semble en épouser le contour; dans certains cas, elle donne l'impression de pénétrer à l'intérieur même du cytoplasme (*fig.* 7). Très souvent, de l'appareil formé autour d'une cellule, se détachent une ou plusieurs fibres qui se dirigent vers un autre groupe de cellules. La présence de petits anneaux ou de formations terminales n'est pas un caractère constant mais n'en suggère pas moins les rapports étroits qui unissent la cellule aux éléments nerveux (*fig.* 3 et 5). Plus généralement, si des rapports de type synaptique se réalisent, ils doivent se faire par place tout le long de la fibre nerveuse. Des recherches

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Coupe sagittale de la glande carotidienne de *Rana esculenta*. Coloration à la trioxyhématéine. (G × 50.) c. c., carotide commune; c. e., carotide externe; c. i., carotide interne; s., sinus de la zone capillaire; a., artérioles collectant le sang des sinus dans la carotide interne. On remarquera que l'axe de la carotide externe forme un angle aigu avec celui de la carotide commune.

Fig. 2. — Glande carotidienne de *Rana esculenta*. Coloration à la trioxyhématéine. (G × 2 000). Au centre une cellule épithélioïde avec son noyau clair et arrondi et son cytoplasme peu abondant. Sur le pourtour noyaux du tissu conjonctif. On notera la position centrale de cette cellule par rapport aux sinus (s.).

Fig. 3. — Terminaison nerveuse en rapport intime avec une cellule épithélioïde. Le noyau de la cellule est visible au centre de la photomicrographie. Glande carotidienne. *Rana esculenta*. Méthode de Gros. (G × 2 000.)

Fig. 4 et 5. — Autres types de terminaisons nerveuses au niveau d'une cellule épithélioïde. Même matériel et même méthode que pour la figure 3.

Fig. 6. — Terminaison en corbeille au niveau d'une cellule épithélioïde. On notera la proximité des éléments nerveux et du noyau de la cellule. Même matériel et même méthode que pour les figures précédentes.

Fig. 7. — Autre type de rapport intime entre une fibre nerveuse et une cellule épithélioïde. (G × 2 500.) On aperçoit, au-dessus du noyau, les limites de la cellule. La fibre nerveuse présente un parcours parallèle à cette limite et se trouve pratiquement dans le même plan que le noyau. Vers le bas, cette fibre entre en contact avec une autre cellule non visible sur la photomicrographie.

effectuées à l'aide des techniques de microscopie électronique seront indispensables et permettront seules de préciser la nature des connexions que le microscope optique nous fait supposer.

Ces observations, en établissant un rapport entre les fibres du glossopharyngien et les cellules épithélioïdes du labyrinthe carotidien confirment l'hypothèse de la fonction chémoréceptrice de cet organe; elles expliquent les observations de Smyth (4) relatives à la disparition d'une réponse respiratoire à l'anoxie après dénervation du labyrinthe. D'un autre côté, la recherche histochimique des phosphatases alcalines par la méthode de Gomori, nous a permis de constater l'existence d'une importante activité limitée à l'endothélium des sinus. Cette activité est en faveur de l'existence à ce niveau d'importants processus de transport actif que le ralentissement du courant sanguin par le système capillaire doit rendre plus efficaces. Bien que de nombreuses cellules ganglionnaires soient disposées à proximité de cet organe, les fibres nerveuses qui pénètrent dans la zone capillaire ne présentent pas de relais ganglionnaires intramuraux. Ce fait qui devra être confirmé par des expériences de dégénérescence milite en faveur d'une nature afférente. De plus, les caractères cytologiques des cellules épithélioïdes ne correspondent pas à ceux d'éléments sécrétoires. Des recherches ultérieures tant morphologiques qu'électro-physiologiques apporteront, sans doute, des arguments supplémentaires à l'hypothèse de la fonction chémoréceptrice.

Enfin, nous avons constaté la présence, dans l'adventice de la carotide commune, de formations nerveuses qui correspondent, selon toute vraisemblance, à des terminaisons barosensibles; cette observation constitue une base morphologique aux recherches électrophysiologiques de Neil, Ström et Zotterman (5).

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) J. B. CARMAN, *J. Anat.*, 89, nº 4, 1955, p. 503-525.

(2) G. K. NOBLE, *The Biology of the Amphibia*, Mc Graw-Hill, Book Co Inc., New York, 1931, 557 pages.

(3) E. BRÜCKE, *Denkschr. Akad. Wiss. Wien*, 3, 1852, p. 335-367.

(4) D. H. SMYTH, *J. Physiol.*, London, 95, 1939, p. 305-327.

(5) E. NEIL, L. STRÖM et Y. ZOTTERMAN, *Act. Physiol. Scand.*, 20, 1950, p. 338-350.

(*Laboratoire de Neurophysiologie générale du Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris 5e.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Mise en évidence histochimique d'une Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase dans l'ovaire de l'Urodèle* Salamandra salamandra *(L.) à différents stades du cycle sexuel.* Note (*) de M. **Jean Joly**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Une activité Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénasique a été mise en évidence sur des coupes d'ovaires non fixés de *Salamandra salamandra* (L.). Négative dans les jeunes follicules, la réaction devient faiblement positive dans les cellules de l'épithélium folliculaire qui entoure les gros ovocytes. Dans les corps jaunes de post-ovulation, la réaction est fortement positive au niveau de l'épithélium folliculaire et faiblement positive au niveau de la thèque interne. La présence de cette activité enzymatique apporte un argument sérieux en faveur du rôle endocrinien de ces tissus.

Des tests biologiques et des dosages biochimiques ont montré que des hormones stéroïdes peuvent être élaborées, au moins à l'époque de l'ovulation, dans l'ovaire des Amphibiens Anoures [(1), (2)]. Si l'existence d'une telle sécrétion est bien établie la localisation histologique ne semble pas en avoir été précisée. On ignore, d'autre part, si ces résultats peuvent être étendus aux Urodèles.

Dans le cadre d'une étude du cycle sexuel des femelles de *Salamandra salamandra* (L.), il nous a paru opportun de rechercher s'il existe dans l'ovaire de cet Urodèle des activités enzymatiques propres à jouer un rôle dans la synthèse des hormones stéroïdes. Une telle biosynthèse peut, on le sait, emprunter plusieurs voies; l'une d'elles comporte le passage de la déhydroépiandrostérone à l'androsta-4-ène-3.17-dione. Cette étape est franchie grâce à l'action d'une enzyme, la Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase. Des publications récentes font état de l'existence d'une telle activité enzymatique dans le tissu interrénal des Anoures [(3), (4), (5)] et des Urodèles (6). La présence de Δ^5-3β-hydroxystéroïde-déshydrogénase a été également décelée dans le testicule des Anoures après stimulation hormonale [(4), (5)] et dans celui des Urodèles sans traitement artificiel préalable [(7), (8), (9)]. La même activité enzymatique a été recherchée, sans succès, dans l'ovaire de l'Anoure *Rana esculenta* par Chieffi et Botte (5).

Dans l'ovaire de *Salamandra salamandra*, 10 à 40 gros follicules mûrissent au cours de chaque cycle sexuel. L'ovulation se produit entre mai et juillet. Elle entraîne la formation de corps jaunes vrais d'un type primitif qui persistent en général pendant toute la durée de la gestation (4 à 11 mois). On peut mettre en évidence dans ces corps jaunes des lipides biréfringents et la réaction de Schulze y est positive (10) (*fig.* 1 et 2).

Des coupes au cryostat d'ovaires non fixés de Salamandres ont été traitées selon la technique de Wattenberg (11) perfectionnée par Levy, Deane et Rubin (12). Les femelles ont été sacrifiées peu après leur capture à différents stades du cycle sexuel qui peut être annuel (13) ou biennal (14)

selon la localité. Notre enquête concerne, outre les femelles en début ou en fin de vitellogenèse, des Salamandres à plusieurs stades de la gestation.

Pour chaque ovaire, des coupes incubées à 37°C dans un milieu contenant comme substrat de la déhydroépiandrostérone (DHA) ont été comparées à des coupes traitées de la même manière dans un milieu identique mais dépourvu de substrat. L'incubation a duré de 15 mn à 1 h.

Chez des femelles d'altitude, en début de vitellogenèse, on n'observe pas de différence entre les coupes incubées avec ou sans substrat. La réaction reste négative même dans les plus gros follicules qui n'atteignent pas 3 mm de diamètre en juin (cycle biennal). En revanche, la réaction est positive dans les ovaires en fin de vitellogenèse sur les coupes incubées en présence de DHA. Quelques grains de formazan se localisent dans les cellules de l'épithélium folliculaire unistratifié qui entoure les gros ovocytes dont le diamètre dépasse 4,5 mm (*fig.* 3). Aucun précipité ne se dépose dans le cytoplasme des ovocytes, pourtant riche en inclusions lipidiques. La réaction reste négative dans les follicules de moins de 3 mm présents dans ces mêmes ovaires.

L'ovaire des femelles capturées dans les premiers jours de la gestation renferme des corps jaunes en nombre égal à celui des ovocytes pondus. L'épithélium folliculaire y est devenu pluristratifié par suite de la rétraction des thèques. Il borde la cavité laissée libre par l'expulsion de l'ovocyte (*fig.* 1). En présence de DHA, un abondant précipité de formazan se dépose dans les cellules de l'épithélium folliculaire (*fig.* 5 et 6). Quelques grains noirs de formazan sont également localisés dans certaines cellules

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1. — Corps jaune peu après l'ovulation. Coupe à la paraffine, coloration au trichrome en un temps de Gabe et Martoja. On distingue les thèques, l'épithélium folliculaire et la brèche de sortie de l'ovocyte (*en haut*). (G × 25 diamètres environ.)

Fig. 2. — Vue partielle d'un corps jaune le jour de l'ovulation. Coupe à la congélation, coloration des lipides au bleu B. Z. L. (G × 100 diamètres environ.)

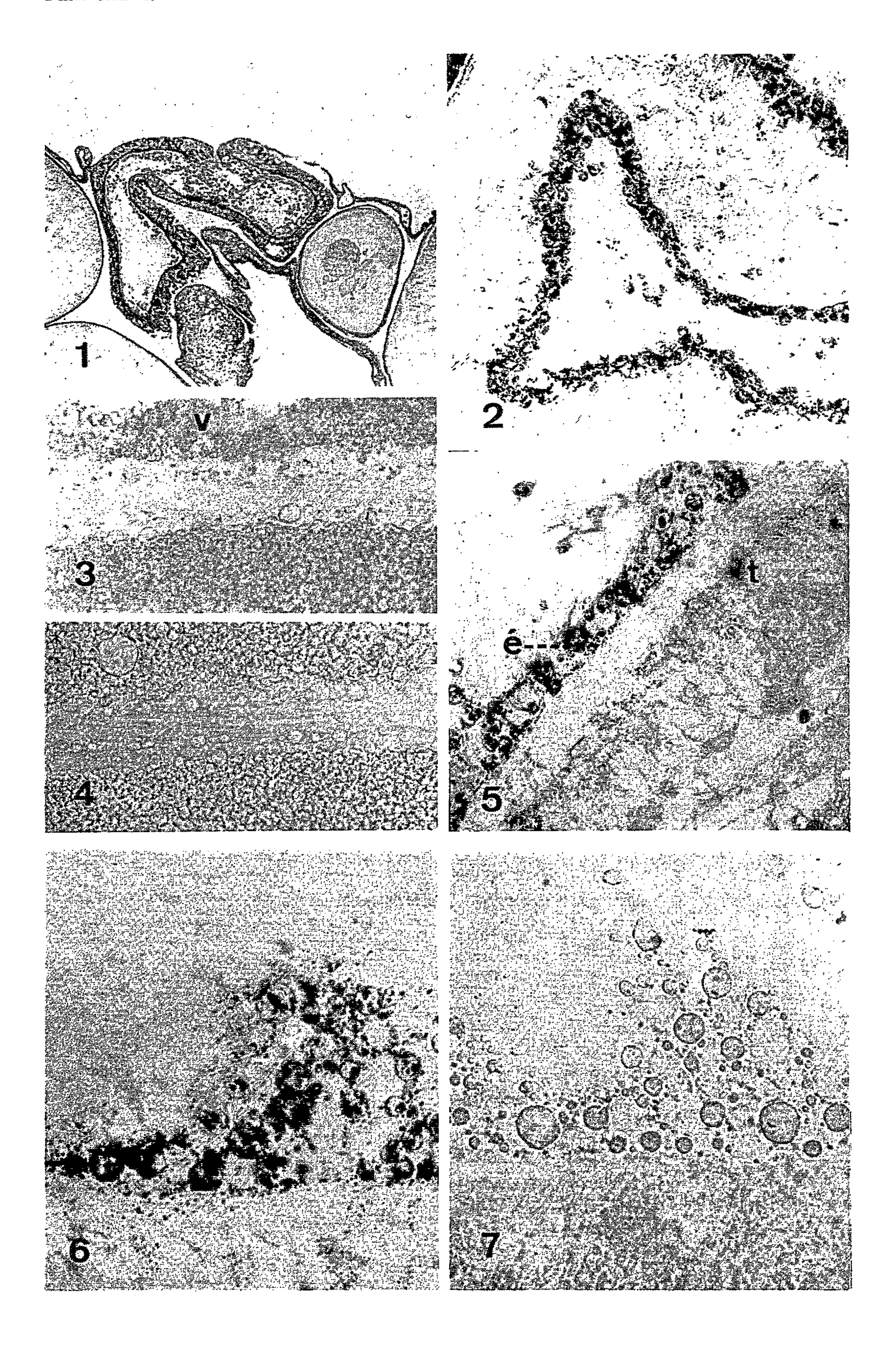
Fig. 3. — Vue partielle de deux follicules voisins dont les ovocytes sont en fin de vitellogenèse. Coupe de tissu frais au cryostat. Incubation pendant 20 mn en présence de DHA. Grains de formazan visibles sur les globules lipidiques (non colorés) de l'épithélium folliculaire. (G × 200 diamètres environ.) V, vitellus.

Fig. 4. — Coupe témoin, voisine de la précédente, incubée pendant le même temps dans un milieu privé de DHA. On n'observe pas de dépôt de formazan. Même grossissement que la figure précédente.

Fig. 5. — Corps jaune d'une femelle en début de gestation (début de la pigmentation des embryons). Même technique que pour la figure 3. Précipité de formazan abondant dans l'épithélium folliculaire (é), moins abondant dans la thèque (t). (G × 250 diamètres environ.)

Fig. 6. — Corps jaune d'une femelle en début de gestation. Même technique que pour la figure 3. Vue de détail montrant le précipité de formazan. (G × 300 environ.)

Fig. 7. — Coupe témoin, voisine de la précédente incubée le même temps dans un milieu dépourvu de DHA. (Même grossissement que pour la figure 6.)


1
2
v
3
4
e
t
5
6
7

de la thèque interne (*fig.* 5). Les coupes témoins, incubées sans DHA, ne montrent aucun dépôt de formazan au niveau des corps jaunes (*fig.* 7). L'activité enzymatique semble légèrement plus intense lorsque la gestation date de plusieurs jours (début de la pigmentation des embryons) que dans les heures qui suivent l'ovulation. Dans les corps jaunes de plusieurs mois, la réaction est encore positive.

Dans les ovaires des différentes catégories de femelles, des grains de formazan apparaissent au niveau des follicules atrésiques, tant sur les coupes incubées en présence de DHA que sur les coupes témoins. Ces précipités qui accompagnent les grosses gouttelettes de graisse jaune présentes dans les ovocytes en voie de digestion, résultent selon toute vraisemblance d'une déshydrogénation sans rapport avec l'enzyme recherchée. On ne peut en effet attribuer de signification à une telle réaction que si elle reste négative sur les coupes témoins.

L'épithélium folliculaire apparaît donc, avant et surtout après l'ovulation, comme une source probable d'hormones stéroïdes. La thèque interne renferme également, mais en quantité moindre, l'une des enzymes qui participent à la biosynthèse de ces hormones. On sait que la même activité enzymatique a été mise en évidence dans le follicule et dans le corps jaune ovariens de certains Mammifères [(11), (12)].

En l'état actuel de nos connaissances, il nous semble toutefois prématuré d'attribuer au corps jaune de la Salamandre tachetée un rôle important et direct dans le maintien de la gestation, en dépit de certaines concordances évolutives (Rappelons que la castration n'interrompt pas la gestation au moins à partir de son premier tiers.) En revanche, tout concorde pour indiquer que c'est dans l'ovaire qu'il faut rechercher l'origine de la stimulation de l'oviducte observée avant et pendant l'ovulation. Le rôle ultérieur du corps jaune semble complexe et mérite d'être précisé.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) C. Galli-Mainini, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 131-133.
(2) L. Gallien et M. T. Chalumeau-Le Foulgoc, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 460-462.
(3) J. Rapola, *Ann. Acad. Sc. Fennicæ*, 64, 1962, p. 1-81.
(4) S. Pesonen et J. Rapola, *Gen. Comp. Endocrinol.*, 2, 1962, p. 425-432.
(5) G. Chieffi et V. Botte, *Riv. Istoch. norm. pat.*, 9, 1963, p. 172-174.
(6) L. Gallien, Ph. Certain et R. Ozon, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5729.
(7) F. Della Corte, M. Galgano et L. Cosenza, *Arch. Zool. ital.*, 47, 1962, p. 353-363.
(8) Ph. Certain, G. Collenot, A. Collenot et R. Ozon, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 1040-1043.
(9) A. Collenot, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2535.
(10) J. Joly, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3563.
(11) L. W. Wattenberg, *J. Histochem. Cytochem.*, 6, 1958, p. 225-232.
(12) H. Levy, H. W. Deane et B. L. Rubin, *Endocrinology*, 65, 1959, p. 932-943.
(13) J. Joly, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2594.
(14) J. Joly, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3145.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude du contenu de l'antéhypophyse en hormone thyréotrope après l'ablation de la posthypophyse.* Note (*) de M. **Louis Zizine**, présentée par M. Robert Courrier.

L'ablation du lobe postérieur de l'hypophyse détermine, au niveau du lobe antérieur, une baisse très sensible du taux de l'hormone thyréotrope.

Plusieurs constatations expérimentales semblent plaider en faveur de l'existence de relations fonctionnelles entre le lobe postérieur de l'hypophyse et le corps thyroïde. En 1951, Courrier, Horeau, Morel et Marois [1] constatèrent que la thyroxine radioactive se localisait électivement dans la posthypophyse de plusieurs espèces animales. L'affinité de cet organe pour d'autres hormones thyroïdiennes marquées au radioiode fut démontrée par Courrier, Roche, Michel et Colonge [2], par Ford, Pozner et Gross [3], ainsi que par Taurog, Harris, Tong et Chaikoff [4]. L'action des hormones posthypophysaires sur l'état fonctionnel de la thyroïde a suscité également diverses recherches, mais sans toutefois rallier l'unanimité des auteurs. Si, pour certains, tels Dubreuil et Martini [5], l'hormone antidiurétique administrée à l'animal entraîne une augmentation de l'activité thyroïdienne, pour d'autres, par contre [Courrier et Zizine) [6], Brown-Grant [7]], l'injection d'hormones posthypophysaires ne détermine aucune modification au niveau de la thyroïde. Dans un contexte voisin, Courrier et Cehovic [8] ont montré que l'hormone mélanophorique (α-M. S. H.) stimulait l'activité thyroïdienne. Plus récemment, nous avons envisagé le problème des relations entre ces deux glandes endocrines sous une optique un peu différente [9]. Nous avons montré que l'exérèse exclusive de la posthypophyse inhibait chez le rat soumis au propylthiouracile, l'apparition d'un goitre. La présence de la posthypophyse semble donc indispensable au développement de la réaction goitrigène secondaire, comme on le sait, à une hypersécrétion d'hormone thyréotrope. Pour tenter d'expliquer le rôle joué par le lobe postérieur de l'hypophyse dans la régulation de la thyréostimuline, nous nous sommes proposé de mesurer le contenu de l'antéhypophyse en hormone thyréotrope après une posthypophysectomie exclusive.

Au cours de plusieurs séries de recherches, le protocole suivant a été réalisé. Sur un groupe de huit rats mâles Sprague-Dawley, d'un poids moyen de 120 g, l'ablation du lobe postérieur de l'hypophyse a été effectuée. Nous avons procédé simultanément à un simulacre d'opération (mise à nu de l'hypophyse sans aucune exérèse), sur un autre groupe de huit rats. Trois mois plus tard, les animaux des deux groupes furent sacrifiés, les antéhypophyses prélevées et broyées immédiatement dans du liquide de Krebs-Ringer. Après centrifugation, le dosage de l'hormone thyréotrope

fut pratiqué selon la méthode de Mac-Kenzie (avec un étalon de T. S. H.-U. S. P. standard).

La moyenne des résultats obtenus figure sur le tableau suivant :

	Animaux témoins.	Animaux posthypophysectomisés.
T. S. H. hypophysaire (mU/mg)...........	165 mU/mg	57 mU/mg

Comme on peut le constater, la teneur en hormone thyréotrope est très différente entre les deux groupes d'animaux. L'antéhypophyse des rats témoins contient 165 mU de T. S. H. par milligramme de tissu [chiffre très voisin de ceux retrouvés par Levey ([10])], alors que l'antéhypophyse des animaux posthypophysectomisés ne renferme que 57 mU.

Ces résultats, confirmés dans deux autres séries de recherches, montrent que l'ablation du lobe postérieur de l'hypophyse entraîne, au niveau du lobe antérieur, une baisse très sensible du taux de l'hormone thyréotrope. La diminution importante du contenu hormonal (près de trois fois par rapport à celui des animaux témoins) mérite d'être soulignée. Elle explique peut-être les résultats que nous avions observés antérieurement. On comprend, en effet, que l'absence de la posthypophyse s'oppose, chez les animaux soumis au propylthiouracile, à l'apparition d'un goitre, dont le développement est consécutif à une hypersécrétion d'hormone thyréotrope. Ainsi, à la lumière de ses diverses séries de recherches, il est permis de reconnaître au lobe postérieur de l'hypophyse un rôle non négligeable dans la régulation du principe thyréostimulant. Mais la nature intime d'un tel mécanisme apparaît empreinte d'une grande complexité.

On peut tout d'abord éliminer les conséquences vasculaires que le traumatisme opératoire a pu entraîner. Il a été démontré, en effet, que la régénération des vaisseaux portes de l'hypophyse, lésés au cours d'une intervention, peut être très rapide. Or, dans notre expérimentation, l'intervalle de trois mois entre la posthypophysectomie et le prélèvement de l'antéhypophyse est suffisamment long pour que les connexions vasculaires, entre l'hypothalamus et l'hypophyse aient eu le temps de se reconstituer. L'influence d'une carence en hormones posthypophysaires paraît également peu probable, car ces hormones sont élaborées au niveau de l'hypothalamus. D'ailleurs, il est d'observation courante que, chez le Rat, le diabète insipide consécutif à une hypophysectomie totale régresse complètement en quelques jours. Le rôle joué par la posthypophyse dans la régulation de l'hormone thyréotrope paraît plutôt devoir s'inscrire dans le vaste cadre des interrelations hypothalamo-hypophysaires.

Il pourrait être intéressant, à ce sujet, de rechercher si l'absence de la posthypophyse modifie la réponse de l'antéhypophyse à l'action du principe hypothalamique (« Thyrotropic Releasing Factor » ou « T. R. F. »). On peut se demander également si le contenu de l'hypothalamus en « T. R. F. » n'est pas modifié par l'ablation du lobe postérieur de l'hypo-

physe. Ces quelques hypothèses de travail soulignent une nouvelle fois l'extrême complexité des mécanismes qui régissent l'élaboration et l'excrétion des hormones hypophysaires.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) R. COURRIER, A. HOREAU, M. MAROIS et F. MOREL, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 776.
(2) R. COURRIER, J. ROCHE, O. MICHEL, R. MICHEL et A. COLONGE, Société de Chimie biologique, séance du 17 juillet 1956, à Dijon.
(3) D. FORD, M. POZNER et J. GROSS, *Anat. Rec.*, 1955, p. 294.
(4) A. TAUROG, G. HARRIS, W. TONG et J. CHAIKOFF, *Endocrinology*, 59, 1956, p. 34.
(5) DUBRUEIL et MARTINI, *XXe Congrès international de Physiologie*, Bruxelles, juillet 1956.
(6) R. COURRIER et L. ZIZINE, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1577.
(7) BROWN-GRANT, *Ciba Colloquia on Endocrinology*, 10, 1957.
(8) R. COURRIER et G. CEHOVIC, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 832.
(9) L. ZIZINE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1846.
(10) H. LEVEY, *Endocrinology*, 71, 1962, p. 763.

(Laboratoire de Morphologie expérimentale et d'Endocrinologie du Collège de France.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 18 AOUT 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée du « **Eleventh Pacific Science Congress** », organisé par la **Pacific Science Association**, qui aura lieu à Tokyo à partir du 22 août 1966.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

— *A new theory in physics. To draw a picture of the Universe and to formulate a new unified field theory with space, time and condition*, Part I, par Apurba Choudhury.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce les décès :

— de M. **Gaston Cordier**, Membre pour la Section de Médecine et Chirurgie, survenu à Cargèse (Corse), le 10 août 1965.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **François de Gaudart d'Allaines**;

— de M. **René Locquin**, Correspondant pour la Section de Chimie, survenu à Évian, le 13 juillet 1965.

La notice nécrologique d'usage sera déposée ultérieurement.

Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** adresse ampliation du décret, en date du 27 juillet 1965, portant approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. **Marston Morse**, pour occuper, parmi les Associés étrangers, la place vacante par la mort de M. *Alfred Blalock*.

DÉSIGNATIONS.

M. **Henri Moureu** est désigné pour représenter l'Académie aux « **Journées Internationales de la Séparation Immédiate et de la Chromatographie** » qui auront lieu à Athènes du 19 au 24 septembre 1965.

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Quasi-surjections et structures quasi-quotient.* Note (*) de M. **Charles Ehresmann**, présentée par M. Paul Montel.

Notion de quasi-surjection associée à un foncteur p, généralisant la notion de p-surjection. Cas particulier des structures quasi-quotient et théorème d'existence de structures quasi-quotient. Application à l'étude des catégories p-structurées quasi-quotient et au problème universel du plongement d'un graphe multiplicatif p-structuré dans une catégorie p-structurée.

Les notations sont celles de [1] (index terminologique et index des notations). Le signe $\sqsubset$ se lit « sous-structure ».

1. Quasi-surjections. — Soient $p = (K^{\cdot}, \underline{p}, H^{\cdot})$ un foncteur et K' une sous-classe de K telle que $p(H^{\cdot}_0) \subset K'$. Soit $\square\,(K', p)$ la classe des quadruplets (k, f', f, h) tels que

$$h \in H \quad \text{et} \quad (k, f', f, p(h)) \in \square\,(K^{\cdot}; K', K).$$

Soit $\boxminus\,(K', p)$ la catégorie obtenue en munissant $\square\,(K', p)$ de la loi de composition

$$((k_1, f'_1, f_1, h_1),\ (k, f', f, h)) \to (k_1.k,\ f'_1,\ f,\ h_1.h)$$

si, et seulement si, $f_1 = f'$ et $(h_1, h) \in H^{\cdot} \star H^{\cdot}$. En identifiant $h \in H$ avec $(p(h), \underline{p}\,\beta(h), \underline{p}\,\alpha(h), h)$, on identifie $H^{\cdot}$ à une sous-catégorie pleine de $\boxminus\,(K', p)$, et nous posons $M^{\cdot} = \boxminus\,(K', p)$.

Définition. — On dira que $j \in H$ est une (K', p)-*quasi-surjection* s'il existe un $(H, M^{\cdot})$-projecteur (k, e, f, j). Une (K, p)-quasi-surjection est appelée une *p-quasi-surjection.*

Théorème. — *Pour que* $j \in H$ *soit une* (K', p)-*surjection, il faut et il suffit que* $(e, e, p(j), j)$, *où* $e = \underline{p}\,\beta((j))$, *soit un* $(H, M^{\cdot})$-*projecteur.*

Corollaire 1. — *Soit* $j \in H$ *tel que* $p(j)$ *soit un épimorphisme de* $K^{\cdot}$. *Pour que j soit une* (K', p)-*surjection, il faut et il suffit que j soit une* (K', p)-*quasi-surjection.*

Corollaire 2. — *Soit* (k, e, f, j) *un* $(H, M^{\cdot})$-*projecteur. Pour qu'il existe une p-surjection* j' *telle que* $\alpha(j') = \alpha(j)$ *et* $p(j') = f$, *il faut (resp. faut et il suffit si* p_γ *est un foncteur d'hypermorphismes saturé) que k soit inversible dans* $K^{\cdot}$; *dans ce cas,* $\beta(j')$ *est isomorphe à* $\beta(j)$ *dans* $H^{\cdot}$.

2. Structures quasi-quotient. — Soit $p = (\mathcal{M}, \underline{p}, H^{\cdot})$ un foncteur, où $\mathcal{M}$ est une catégorie pleine d'applications. Si r est une relation d'équi-

valence sur C, nous désignons par $\tilde{r}$ la surjection canonique de C sur C/r. Soit $\mathcal{M}^q$ la classe de ces surjections canoniques. Posons $M^{\cdot} = \boxminus(\mathcal{M}^q, p)$.

Proposition. — *Si* $(k, e, \tilde{r}, j)$ *est un* $(H, M^{\cdot})$*-projecteur et si* j *est une* p*-surjection, alors* $p(j)$ *est une surjection.*

Soient $H'^{\cdot}$ une sous-catégorie pleine de $H^{\cdot}$ et s une unité de $H^{\cdot}$. Soit r une relation sur $p(s)$ et soit r' la relation d'équivalence engendrée par r.

Définition. — On dira que s admet s' pour (H', p)*-structure quasi-quotient par* r s'il existe un $(H', M^{\cdot})$-projecteur $(k, e, \tilde{r}', j)$ tel que $s = \alpha(j)$ et $s' = \beta(j)$; dans ce cas, la relation d'équivalence r_j associée à $p(j)$ est appelée *relation d'équivalence p-compatible engendrée par r sur s*. Si, de plus, $p(j) = \tilde{r}_j$, on dit que s' est une (H', p)*-structure quotient faible de s par r.*

Exemple. — Pour que s' soit une $(H', H^{\cdot})$-projection de s, il faut et il suffit que s' soit une (H', p)-structure quasi-quotient de s par la relation identique.

Proposition. — *Si* s' *est une* (H, p)*-structure quotient faible de s par r, alors s' est une p-structure quotient de s par la relation d'équivalence p-compatible engendrée par r sur s.*

Exemple. — Si $C^{\cdot} \in \mathcal{F}_0$ et si r est une relation sur C, alors $C^{\cdot}$ admet pour $(\mathcal{F}, p_{\mathcal{F}})$-structure quasi-quotient par r la catégorie $N(C^{\cdot}/\bar{r})$, qui est la $(\mathcal{F}, \mathcal{N}')$-projection du graphe multiplicatif $C^{\cdot}/\bar{r}$ quotient de $C^{\cdot}$ par la relation d'équivalence $\bar{r}$ bicompatible sur $C^{\cdot}$ engendrée par r.

3. Existence de structures quasi-quotient. — Soit $\hat{\mathcal{M}}$ une catégorie pleine d'applications et soit $P = (\hat{\mathcal{M}}, \underline{P}, \hat{H}^{\cdot})$ un foncteur. On dira que P est $\ulcorner$*-étalant* si, pour tout $s \in \hat{H}_0^{\cdot}$ et pour toute sous-classe non vide M de $P(s)$, il existe une P-sous-structure s' de s telle que $P(s') = M$.

Soit $X^{\cdot}$ une sous-catégorie de la catégorie $P^{\ulcorner}_{\iota}$ des P-monomorphismes et soit $H^{\cdot}$ une sous-catégorie pleine de $\hat{H}^{\cdot}$.

Définition. — Soit $s \in \hat{H}_0^{\cdot}$ et soit $M \subset P(s)$. Soit $X(s, M)$ la classe des $j \in s.X.H_0^{\cdot}$ tels que $M \subset p(j)(A)$, où $A = p(\alpha(j))$. On dira que s' est une (X, H)*-sous-structure de s engendrée par* M s'il existe un élément $\hat{H}^{\cdot}$-minimal $\hat{j}$ de $X(s, M)$ tel que $\alpha(\hat{j}) = s'$.

Soit $\mathcal{M}$ une sous-catégorie pleine de $\hat{\mathcal{M}}$ et soit $\overline{\mathcal{M}}$ la saturante de $\mathcal{M}$ dans $\hat{\mathcal{M}}$. On dira que P est $\ulcorner$*-engendrant pour* $(\mathcal{M}, X, H)$ si, pour tout $s \in X_0^{\cdot}$ et pour toute sous-classe $M \neq \emptyset$ de $P(s)$ telle que $M \in \overline{\mathcal{M}}_0$, il existe une (X, H)-sous-structure s' de s engendrée par M. Si P est $\ulcorner$-engendrant pour $(\mathcal{M}, P^{\ulcorner}_{\iota}, \overset{-1}{P}(\mathcal{M}))$, on dit qu'il est $\ulcorner$*-engendrant pour* $\mathcal{M}$.

Supposons que $\mathcal{M}_0$ et $\hat{\mathcal{M}}_0$ soient des univers et que $\mathcal{M}_0 \in \hat{\mathcal{M}}_0$. Désignons par $\hat{\pi}$ l'application $\hat{\mathcal{M}}_0$-produit canonique dans $\hat{\mathcal{M}}$.

THÉORÈME. — *Supposons vérifiées les conditions :* P *est* $\hat{\pi}$*-compatible,* $X^{\cdot}$ *est stable par produits dans* $\hat{H}^{\cdot}$ *et* $\hat{H}^{\cdot}$ *admet un objet final* a *tel que* $a \in H \subset \overset{-1}{P}(\mathcal{M}) \in \mathcal{M}$; *on a* $p^{\ulcorner}_{i} \subset X$, *où* $p = (\mathcal{M}, \underline{p}^{\cdot}, H^{\cdot})$, *et* p *est résolvant à droite. Alors pour tout* $s \in \overset{-1}{P}(\mathcal{M})_0$ *et pour toute relation* r *sur* $P(s)$, *il existe une* (H, P)*-structure quasi-quotient de* s *par* r, *si* P *est* $\ulcorner$*-engendrant pour* $(\mathcal{M}, X, H)$.

COROLLAIRE. — *Soit* P *un foncteur d'homomorphismes saturé* $\hat{\pi}$*-compatible et* $\ulcorner$*-étalant, et soit* $H = \overset{-1}{P}(\mathcal{M})$. *Si* $s \in H^{\cdot}_0$ *et si* r *est une relation sur* $P(s)$, *il existe une* (H, P)*-structure quotient faible de* s *par* r.

4. CATÉGORIES STRUCTURÉES QUASI-QUOTIENT. — Soient $P = (\hat{\mathcal{M}}, \underline{P}, \hat{H}^{\cdot})$ un foncteur d'homomorphismes saturé, résolvant à droite et $\hat{\pi}$-compatible. Supposons $\mathcal{M}_0 \in \hat{\mathcal{M}}_0$ et soit p la restriction de P à $H^{\cdot}$, où $H = \overset{-1}{P}(\mathcal{M})$. Nous supposons que $\hat{H}^{\cdot}$ admet un objet final $\overline{a}$ tel que $\overline{a} \in H$ et $P(\overline{a}) = \{a\}$.

Soit $\mathcal{H}'(p)_0$ la classe des couples $(C^{\cdot}, s)$ tels que

$$C^{\cdot} \in \mathcal{H}'_0, \quad s \in H^{\cdot}_0, \quad p(s) = C$$

et que $([C^{\cdot}], s)$ soit un graphe p-structuré ([2]). Soit $\mathcal{H}'(p)$ la catégorie dont les éléments sont les triplets $(\hat{C}^{\cdot}, h, C^{\cdot})$ tels que

$$h \in H, \qquad e = (C^{\cdot}, \alpha(h)) \in \mathcal{H}'(p)_0, \qquad e' = (\hat{C}^{\cdot}, \beta(h)) \in \mathcal{H}'(p)_0,$$

et que $p(h)$ définisse un néofoncteur de $C^{\cdot}$ vers $\hat{C}^{\cdot}$. Soit $\mathcal{F}(p)$ la sous-catégorie pleine de $\mathcal{H}'(p)$ ayant pour unités les catégories $H^{\cdot}$-structurées ([2]). Soient $\hat{p}_{\mathcal{H}'}$ et $\hat{p}_{\mathcal{F}}$ les foncteurs projections canoniques de $\mathcal{H}'(p)$ et $\mathcal{F}(p)$ vers $\mathcal{M}$. On définit de même $\mathcal{H}'(P)$, $\mathcal{F}'(P)$, $\hat{P}_{\mathcal{H}'}$ et $\hat{P}_{\mathcal{F}}$.

DÉFINITION. — Soit $X_{\mathcal{F}}$ la classe des $\hat{P}_{\mathcal{F}}$-monomorphismes $\overline{j} = (\hat{C}^{\cdot}, j, C^{\cdot})$ tels que j soit un P-monomorphisme. On dit que P est $(\mathcal{M}, \mathcal{F})$*-résolvant* si $\hat{P}_{\mathcal{F}}$ est $\ulcorner$-engendrant pour $(\mathcal{M}, X_{\mathcal{F}}, \mathcal{F}(p))$.

THÉORÈME. — *Soit* P *un foncteur* $(\mathcal{M}, \mathcal{F})$*-résolvant. Si* $e \in \mathcal{H}'(p)_0$ *et si* r *est une relation sur* $\hat{p}_{\mathcal{H}'}(e)$, *il existe une* $(\mathcal{F}(p), \hat{p}_{\mathcal{H}'})$*-structure quasi-quotient de* e *par* r. *En particulier,* $\mathcal{H}'(p)$ *est une catégorie à* $\mathcal{F}(p)$*-projections.*

COROLLAIRE. — *Si* P *est* $\ulcorner$*-étalant, si* $e \in \mathcal{H}'(p)_0$ *et si* r *est une relation sur* $\hat{p}_{\mathcal{H}'}(e)$, *il existe une* $(\mathcal{F}(p), \hat{p}_{\mathcal{H}'})$*-structure quasi-quotient de* e *par* r.

5. APPLICATIONS.

THÉORÈME. — *Soit* $e = (C^{\cdot}, s) \in \mathcal{H}'(p)_0$. *Si* P *est* $\ulcorner$*-étalant, la* $(\mathcal{F}(p), \mathcal{H}'(p))$*-projection de* e *est de la forme* $(L[C^{\cdot}]^{\cdot}/r, \hat{s})$, *où* $L[C^{\cdot}]^{\cdot}$ *est la catégorie libre des chemins du graphe* $[C^{\cdot}]$ *sous-jacent à* $C^{\cdot}$ *et où* r *est une relation d'équivalence dont la restriction à* $C^{\cdot}_0$ *est l'identité.*

THÉORÈME. — *Supposons que* P *soit* $\sqsubset$*-engendrant pour* $\mathcal{M}$ *et vérifie la condition* (D) :

Si $s \in H_0^{\cdot}$ *et si, pour tout entier* i, *on a*

$$s_i \underset{P}{\sqsubset} s \quad \text{et} \quad P(s_i) \subset P(s_{i+1}) \in \overline{\mathcal{M}}.$$

il existe $\hat{s} \underset{P}{\sqsubset} s$ *tel que* $P(\hat{s}) = \bigcup P(s_i)$.

Alors P *est* $(\mathcal{M}, \mathcal{F})$*-résolvant.*

Le foncteur $p_{\mathcal{E}}$ (resp. p_Ω) projection de la catégorie $\mathcal{E}$ des applications continues (resp. Ω des applications ordonnées) vers $\mathcal{M}$ est $\sqsubset$-étalant. Le foncteur p^{ps} restriction de p_Ω à la catégorie des applications sous-inductives entre classes sous-préinductives [2], $p_{\mathcal{N}'}$ et $p_{\mathcal{F}}$ sont des restrictions de foncteurs $\sqsubset$-engendrants pour $\mathcal{M}$ et vérifient la condition (D). Par suite :

THÉORÈME. — *Soit* $p = p_{\mathcal{E}}$, p_Ω, p^{ps}, $p_{\mathcal{F}}$ *ou* $p_{\mathcal{N}'}$. *Si* $e = (C^{\cdot}, s) \in \mathcal{K}'(p)_0$ *et si* r *est une relation sur* C, *il existe une* $(\mathcal{K}'(p), \hat{p}_{\mathcal{F}})$*-structure quasi-quotient de* e *par* r. *Soit* $\mathcal{N}'(p)$ *la catégorie des morphismes entre graphes multiplicatifs* p*-structurés* [2]; $\mathcal{K}'(p)$ *et* $\mathcal{N}'(p)$ *sont des catégories à* $\mathcal{F}(p)$*-projections* [3].

COROLLAIRE 1. — *Soit* $(C^{\cdot}, T, T')$ *un graphe multiplicatif topologique; la* $(\mathcal{F}(p_{\mathcal{E}}), \mathcal{N}'(p_{\mathcal{E}}))$*-projection de* $(C^{\cdot}, T, T')$ *est de la forme* $(N(C^{\cdot}), \hat{T})$, *où* $N(C^{\cdot})$ *est la* $(\mathcal{F}, \mathcal{N}')$*-projection de* $C^{\cdot}$.

COROLLAIRE 2. — *Soit* $\hat{\mathcal{N}}'$ *la catégorie des néofoncteurs doubles et* $\hat{\mathcal{F}}$ *la sous-catégorie pleine de* $\hat{\mathcal{N}}'$ *formée des foncteurs doubles. Alors* $\hat{\mathcal{N}}'$ *est une catégorie à* $\hat{\mathcal{F}}$*-projections.*

(*) Séance du 2 août 1965.

[1] *Catégories et structures*, Dunod, Paris, 1965.

[2] *Comm. Math. Helv.*, 17, 38, 1964, p. 219-283.

[3] Le cas où $p = p_\Omega$ généralise un théorème de S. Legrand (*Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3255).

(*Institut Henri Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les transformations intérieures et les courbes pseudoméromorphes.* Note (*) de M. **Nicolas Petridis**, présentée par M. Paul Montel.

On démontre un théorème permettant de caractériser intrinsèquement les applications d'une région d'une surface de Riemann dans une variété analytique complexe de dimension $n \geqq 1$, dont les coordonnées locales sont des fonctions intérieures (théorème 1).

Une conséquence de cette caractérisation est que l'étude de ces fonctions se ramène essentiellement à l'étude des fonctions analytiques.

On applique cela à la définition et à l'étude des courbes pseudoméromorphes.

1. Préliminaires. — La notion d' « application » (ou, transformation) intérieure est utilisée ci-dessous au sens de Stoïlow [1].

Si D est une région (ensemble ouvert connexe) du plan complexe **C** et si $F : D \to \mathbf{C}$ est une application intérieure, il existe, pour tout point $p \in D$, un voisinage $N(p) \subset D$ de p et une transformation topologique $\varphi : N(p) \to \mathbf{C}$, notée $z' = \varphi(z)$, telle que l'application composée $F \circ \varphi^{-1}$ définie par $F(\varphi^{-1}(z'))$ soit une fonction analytique $f(z')$ [1]. La variable z' est alors appelée « paramètre d'uniformisation de F dans $N(p)$ ». On dira que deux applications intérieures, définies dans la même région D, sont « de même type » si, pour chaque $p \in D$, existe un voisinage $N(p)$ de p dans lequel elles admettent le même paramètre d'uniformisation. On définit ainsi une relation d'équivalence sur l'ensemble des applications intérieures définies dans la même région D; chaque classe d'équivalence est constituée par l'ensemble des fonctions intérieures de même type définie dans D. L'ensemble des fonctions analystiques définie dans D constitue, en particulier, une telle classe d'équivalence.

Une application σ définie dans D et à valeurs vectorielles est appelée « analytique » si toutes les composantes du vecteur-fonction sont des fonctions analytiques. C'est une notion invariante (préservée) par les homéomorphismes holomorphes; on l'utilise pour définir les applications analytiques d'une surface de Riemann dans une variété analytique complexe. Si, toutefois, les composantes du vecteur-fonction σ ne sont pas analytiques mais seulement des applications intérieures, leur propriété d'être des applications intérieures n'est pas, en général, invariante (préservée) par les homéomorphismes holomorphes de l'espace vectoriel complexe dans lequel elles prennent leurs valeurs. On dira que σ est intérieure si : 1° l'invariance en question existe; 2° le nombre de ses composantes est $\geqq 1$. Il est alors manifeste que toute fonction analytique est, en particulier, une application intérieure.

2. Caractérisation des applications intérieures. — Le théorème suivant est fondamental pour la présente Note et caractérise complètement les applications intérieures :

Théorème 1. — *Soit* $f : \mathrm{D} \to \mathrm{M}_n$ *une application d'une région* D *d'une surface de Riemann* R *dans une variété analytique complexe de dimension n et soient* $f_1(z), f_2(z), \ldots, f_n(z)$ *les coordonnées locales de* f. *Une condition nécessaire et suffisante pour que* f *soit intérieure est que* $f_1(z), f_2(z), \ldots, f_n(z)$ *soient des applications intérieures de même type.*

La démonstration de ce théorème est une conséquence immédiate du lemme suivant :

Lemme. — *Soient* $f_1 : \mathrm{D} \to \mathbf{C}$ *et* $f_2 : \mathrm{D} \to \mathbf{C}$ *deux applications topologiques et soit* F *une fonction holomorphe :* $f_1(\mathrm{D}) \times f_2(\mathrm{D}) \to \mathbf{C}$, *notée* $\mathrm{F}(w_1, w_2)$. *Une condition nécessaire et suffisante pour que l'application* $f : \mathrm{D} \to \mathbf{C}$, *définie par* $f(z) = \mathrm{F}(f_1(z), f_2(z))$ *soit intérieure est qu'il existe une fonction holomorphe* $g : f_1(\mathrm{D}) \to \mathbf{C}$ *telle que* $f_2 = g \circ f_1$.

Démonstration. — La suffisance de la condition est conséquence immédiate de la possibilité d'utiliser un paramètre d'uniformisation commun à f_1 et f_2. Pour démontrer la nécessité, on considérera une région annulaire A de module $m = \log(r_2/r_1)$, où r_1 et r_2 sont les rayons des cercles concentriques bornant A $(0 < r_1 < r_2 < \infty)$; la fermeture de A est supposée contenue dans D. Posons $\mathrm{D}_1 = f_1(\mathrm{A})$, $\mathrm{D}_2 = f_2(\mathrm{A})$ et désignons par A_1 et A_2 resp. les formes normales de D_1 et D_2 avec les modules respectifs m_1 et m_2. Soient $\gamma_1 : \mathrm{D}_1 \to \mathrm{A}_1$ et $\gamma_2 : \mathrm{D}_2 \to \mathrm{A}_2$ des homéomorphismes conformes et soit A'_1 la région simplement connexe définie par $\mathrm{A}'_1 = \mathrm{A}_1 - \mathrm{A}_1 \cap \mathbf{R}$. Si l'on pose

$$\mathrm{D}'_1 = \gamma_1^{-1}(\mathrm{A}'_1), \qquad \mathrm{D}'_2 = f_2 \circ f_1^{-1} \circ \gamma_1^{-1}(\mathrm{A}'_1) \qquad \text{et} \qquad k = \frac{m_2}{m_1},$$

la fonction

$$\mathrm{F}(w_1, w_2) = \frac{[\gamma_1(w_1)]^k}{\gamma_2(w_2)} \tag{1}$$

est univoque et analytique dans $\mathrm{D}'_1 \times \mathrm{D}'_2$.

Si l'on pose, dans (1), $w_1 = f_1(z)$, $w_2 = f_2(z)$, $g_1 = \gamma_1 \circ f_1$ et $g_2 = \gamma_2 \circ f_2$, on obtient

$$f(z) = \frac{[g_1(z)]^k}{g_2(z)}. \tag{2}$$

Supposons qu'on ait $k \neq 1$ dans (2). L'étude de $f(z)$ au voisinage de la frontière de son domaine de définition montre alors que $f(z)$ *n'est pas* une application intérieure.

Le corollaire suivant du théorème 1 nous semble être très utile pour l'étude des applications intérieures :

Corollaire. — *Une application intérieure* $f : \mathrm{D} \to \mathrm{M}_n$ *d'une région* D *d'une surface de Riemann* R *dans une variété analytique complexe* M_n *de*

dimension n peut être considérée comme l'application composée d'une application topologique $\varphi : \mathrm{D} \to \mathrm{D}'$, *où* D' *est une région d'une surface de Riemann* R' *pouvant être choisie topologiquement équivalente à* R, *et d'une fonction analytique* $\mathrm{F} : \mathrm{D}' \to \mathrm{M}_n$.

De plus, φ *est une application intérieure du même type que les composantes de* f.

3. Applications pseudoanalytiques. — On utilise ici la notion d'application topologique « quasi conforme » dans le sens d'Ahlfors ([2]), c'est-à-dire sans hypothèse explicite de différentiabilité. Une application à valeurs vectorielles dont les composantes sont des applications topologiques quasi conformes sera appelée « pseudoanalytique » si : 1° le nombre de ses composantes est $\geqq 1$; 2° leur propriété d'être quasi conforme reste invariante (préservée) par les homéomorphismes holomorphes de l'espace vectoriel où la fonction prend ses valeurs. On peut aisément démontrer qu'une condition nécessaire et suffisante pour l'existence de cette invariance est que l'application soit intérieure. On peut, maintenant, donner la définition intrinsèque suivante d'une application pseudoanalytique :

Soient D *une région d'une surface de Riemann et* M_n *une variété analytique complexe de dimension n. Une application* $f : \mathrm{D} \to \mathrm{M}_n$ *sera appelée* « *pseudoanalytique* » *si elle est intérieure et si l'application* φ *considérée dans le corollaire du théorème* 1 *est quasi conforme.*

D'après cette définition, les composantes d'une fonction pseudoanalytique peuvent avoir des points critiques isolés; d'autre part, elles sont localement des applications topologiques quasi conformes avec dilatation maximale ([2]) égale pour toutes les composantes et aussi égale à la dilatation maximale qu'à φ dans le même domaine de définition. Toutes les applications quasi conformes considérées ici sont supposée de dilatation maximale finie.

Dans le cas où M_n est l'espace projectif complexe de dimension n, P_n, la notion de courbe méromorphe constitue un cas particulier de la notion d'application pseudoanalytique, dans le même sens dans lequel la fonction analytique est un cas particulier de la notion d'application quasi conforme. Par analogie au cas analytique, nous appellerons les applications pseudoanalytiques $\mathrm{R} \to \mathrm{P}_n$ « courbes pseudoméromorphes ». Comme nous ne faisons pas d'hypothèses de différentiabilité pour les courbes pseudoméromorphes, une fonction pseudoméromorphe dans le sens de Hallstrom ([4]) est un cas particulier d'une courbe pseudoméromorphe pour $n = 2$.

L'application du corollaire du théorème 1 aux courbes pseudoméromorphes réduit leur étude à celle de courbes méromorphes.

Dans le cas où R est une surface de Riemann pouvant être compactifiée, comme variété complexe, par l'adjonction d'un nombre fini de points (appelés points à l'infini) ([5]), le résultat le plus essentiel de la théorie des

courbes méromorphes peut être aisément étendu au cas des courbes pseudoméromorphes. En effet, le « premier théorème fondamental » [3] pour une courbe pseudoméromorphe $f : R \to P_n$, où R est une surface de Riemann compactifiable par l'adjonction de m points à l'infini, de la manière suivante :

THÉORÈME 2. — *Sous ces hypothèses, il existe une suite de polyèdres compacts* $D_\varepsilon (0 < \varepsilon < \varepsilon_0)$, *chacun desquels possède une frontière consistant de m simples courbes fermées disjointes, qui converge vers* R *pour* $\varepsilon \to 0$, *et qui est telle que*

$$\int_\varepsilon^{\varepsilon_0} n(D_\varepsilon, P^0_{n-1}) \frac{\partial \varepsilon}{\varepsilon} \leq \frac{1}{\pi} \int_\varepsilon^{\varepsilon_0} V(D_\varepsilon) \frac{\partial \varepsilon}{\varepsilon} + \text{Cte},$$

où $n(D_\varepsilon, P^0_{n-1})$ *désigne le nombre de fois que l'hyperplan fixe* P^0_{n-1} *de* P_n *rencontre la courbe contenue dans* $f(D_\varepsilon)$ $(n(D_\varepsilon, P^0_{n-1})$ *contient les multiplicités) et où* $V(D_\varepsilon)$ *est le volume de* $f(D_\varepsilon)$.

La démonstration de ce théorème se réduit de la démonstration du théorème analogue pour les courbes méromorphes [5]; on considérera la fonction analytique $F : R' \to P_n$, où $f = F \circ \varphi$, comme dans le corollaire du théorème 1. La surface de Riemann R′ est compactifiable par l'adjonction de m « points à l'infini »; c'est une conséquence immédiate du lemme : « Toute application topologique quasi conforme φ transforme un disque, privé de son centre, en une région conformément équivalente au disque. »

Remarque. — En voici une conséquence facile des définitions précédentes : *Soit* $f(z) = [f_1(z), \ldots, f_n(z)]$ *une application définie dans une région* D *du plan complexe* $(z = x + iy)$ *et à valeurs vectorielles. Si ses composantes* $f_1(z), \ldots, f_n(z)$ *sont des fonctions dérivables en x et en y, f est pseudoanalytique si et seulement si les composantes* $f_\nu(z)$ $(\nu = 1, \ldots, n)$ *ont de points critiques isolés dans* D *et satisfont la même équation de Beltrami*

$$w_{\bar z} = \mu(z)\, w_z,$$

où

$$w_z = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right) w, \qquad w_{\bar z} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right) w \qquad \text{et} \qquad |\mu(z)| < k < 1.$$

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) S. STOILOW, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 2, 1932.

(2) L. AHLFORS, *J. Anal. Math.*, 3, 1953-1954, p. 1-58.

(3) L. AHLFORS, *Acta Soc. Fennicæ*, 3, 1941, p. 1-31.

(4) G. HALLSTROM, *Acta Acad. Aboensis*, 30, 1958.

(5) S. S. CHERN, *Amer. J. Math.*, 2, 1960, p. 323-337.

(15, *rue Valtou, Athènes, Grèce.*)

GÉOMÉTRIE ALGÉBRIQUE. — *Une variété algébrique à trois dimensions de bigenre* 1. Note (*) de **M. Lucien Godeaux**, transmise par M. René Garnier.

On sait qu'Enriques a construit une surface privée de courbe canonique mais possédant une courbe bicanonique d'ordre zéro. Nous indiquons dans cette Note une variété algébrique à trois dimensions privée de surface canonique mais possédant une surface bicanonique d'ordre zéro.

Soient $\varphi_0(x_0, x_1, \ldots, x_4) = 0$, $\varphi_1 = 0$, $\varphi_2 = 0$, $\varphi_3 = 0$ quatre hyperquadriques de l'espace S_4 à quatre dimensions, ayant en commun 16 points distincts et, par suite, linéairement indépendantes. L'équation

$$\varphi_2^2\varphi_3^2 + \varphi_3^2\varphi_1^2 + \varphi_1^2\varphi_2^2 = \varphi_0\varphi_1\varphi_2\varphi_3$$

représente une vairété V_3^8 d'ordre 8 possédant trois surfaces doubles Φ_1 ($\varphi_2 = 0$, $\varphi_3 = 0$), Φ_2 ($\varphi_3 = 0$, $\varphi_1 = 0$), Φ_3 ($\varphi_1 = 0$, $\varphi_2 = 0$), du 4e ordre, une courbe Γ du 8e ordre triple ($\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 0$) et 16 points quadruplés ($\varphi_0 = \varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 0$).

Les hypersurfaces adjointes à V_3^8 sont du 3e ordre et doivent passer par les surfaces Φ_1, Φ_2, Φ_3. De telles hypersurfaces n'existent pas, car elles devraient rencontrer l'hyperquadrique $\varphi_1 = 0$ suivant Φ_2, Φ_3 et contiendraient cette hyperquadrique comme partie. La surface Φ_1 devrait alors appartenir à un hyperplan, ce qui est impossible. Pour V_3^8 on a donc $P_g = 0$.

Les surfaces biadjointes à V_3^8 sont découpées par les hypersurfaces du 6e ordre passant doublement par les surfaces Φ_1, Φ_2, Φ_3. L'hypersurface $\varphi_1\varphi_2\varphi_3 = 0$ satisfait à cette condition et un raisonnement analogue au précédent montre qu'elle est unique. Elle ne rencontre pas V_3^8 en dehors des surfaces doubles, donc la surface bicanonique est d'ordre zéro. On a $P_2 = 1$.

Il existe des variétés algébriques à trois dimensions dépourvues de surface canonique ($P_g = 0$) *ayant une surface bicanonique d'ordre zéro* ($P_2 = 1$).

Une section hyperplane de V_3^8 est une surface de genres $p_a = p_g = 3$, $p^{(1)} = 9$. Les adjointes à une telle surface sont découpées par les hypersurfaces du 4e ordre

$$\lambda_1\varphi_2\varphi_3 + \lambda_2\varphi_3\varphi_1 + \lambda_3\varphi_1\varphi_2 = 0.$$

Les courbes canoniques de la surface sont d'ordre 8 et de genre 5.

On remarquera l'analogie de l'équation de V_3^8 avec celle d'une surface de Steiner.

(*) Séance du 9 août 1965.

(37, *quai Orban, Liège, Belgique.*)

ERRATUMS

(*Comptes rendus* du 28 juin 1965.)

Note présentée le 9 juin 1965, de M. *Arnaud Denjoy*, Membre de l'Académie, L'extension au champ complexe de la fonction $\chi(x, \alpha)$ associée aux développements en fraction continue :

Page 6780, deux dernières lignes, *au lieu de* $\int_0^\infty |P(t)|\,dt$ étant fini, *lire* $t = \infty$.

MÉCANIQUE. — *Sur les phénomènes paramétriques.*
Note (*) de M. **Nicolas Minorsky**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les phénomènes dits paramétriques sont connus depuis fort longtemps [(1), (2)] mais, malgré cela quelques-uns de leurs aspects ne sont pas complètement éclaircis. Cette Note se rapporte à une question de ce genre, à savoir : l'existence de l'effet paramétrique inverse (e. p. i.).

On peut résumer cette question de la façon suivante : étant donné un système oscillatoire avec la fréquence propre f, si l'on fait varier périodiquement un paramètre approprié avec la fréquence $2f$, le système se met en oscillation avec sa fréquence f; si le système est linéaire, l'amplitude de l'oscillation grandit au-delà de toute limite jusqu'à la destruction de l'appareil (3); si toutefois le système est non linéaire, l'amplitude d'oscillation s'approche d'une limite finie et s'y maintient d'une façon stable.

Il est utile de mentionner, par exemple, que le fonctionnement d'une balançoire se ramène aussi à ces phénomènes paramétriques car la personne sur la balançoire doit faire varier la position du centre de gravité de son corps par rapport à la balançoire à la fréquence double, pour que l'oscillation puisse s'amorcer et atteindre l'amplitude stationnaire.

La caractéristique essentielle de ces phénomènes est en ce qu'ils ont toujours la tendance à se produire; ainsi, par exemple, si l'on attache une corde capable de vibrer à la fréquence f à un diapason (1) susceptible de vibrer à la fréquence double, le phénomène se produit toujours dans le même sens, à savoir : amorçage de l'oscillation $\rightarrow$ oscillation stationnaire avec une amplitude stable; on peut appeler ce genre de phénomène : l'*effet paramétrique direct* (e. p. d.); par contre, e. p. i. sera caractérisé par : l'oscillation stable $\rightarrow$ l'état du repos; ce genre de phénomène ne se produit jamais. Il semble ainsi qu'il existe une certaine asymétrie qui favorise l'apparition de l'oscillation plutôt que sa disparition. Nous nous proposons d'étudier cette question.

La théorie de phénomènes paramétriques se ramène généralement aux équations différentielles (é. d.) aux coefficients périodiques, en particulier à l'é. d. de Mathieu

$$\text{(A)} \qquad \ddot{x} + (1 + a\cos 2t)\,x = 0,$$

où nous supposerons que $a \ll 1$, ce qui permettra d'utiliser cette constante comme le petit paramètre de la théorie classique. Il est commode d'employer ici la méthode stroboscopique; comme cette méthode est bien connue (4) nous indiquerons seulement les résultats, notamment, le système stroboscopique est ici

$$\text{(B)} \qquad \frac{d\rho}{d\tau} = \dot{\rho} = -\frac{1}{2}\rho\sin 2\varphi; \qquad \frac{d\varphi}{d\tau} = \dot{\varphi} = -\frac{1}{4}\cos 2\varphi.$$

Rappelons que dans ces notations $\rho = r^2 = x^2 + \dot{x}^2$ peut être envisagé (avec une certaine normalisation et à quelques constantes près) comme l'énergie totale emmagasinée dans l'oscillation et $\psi = \text{arc tg } (\dot{x}/x)$ est la phase, mais comme cette dernière n'est définie qu'à $2\pi n$ près ($\psi = 2\pi n + \varphi$), on ne considère que φ dans le calcul; la variable τ est « le temps stroboscopique ».

On se rappelle aussi que la méthode stroboscopique ramène l'étude du mouvement à celle d'équilibre; il s'agit dès lors à déterminer le point singulier de (B); cela exige $\cos 2\varphi_0 = 0$; $\sin 2\varphi_0 = \pm 1$ (l'indice o ici indique la coordonnée du point singulier). On a ainsi une alternative entre les deux valeurs de $\sin 2\varphi_0$; il est à remarquer que la deuxième équation (B) ne contient pas ρ; on peut, dès lors, l'étudier par elle-même. L'équation à la variation relative à φ donne

$$\text{(C)} \qquad \frac{d\delta\varphi}{d\tau} = \frac{1}{2} \sin 2\varphi_0 \delta\varphi \qquad (\delta\varphi > 0)$$

et l'on voit que la phase est stable si $\sin 2\varphi_0 = -1$; $\varphi_0 = 3\pi/4$; par contre, pour $\sin 2\varphi_0 = +1$; $\varphi_0 = \pi/4$, la phase est instable. Il en résulte que, quelle que soit la valeur initiale de la phase, elle s'établira rapidement [puisque (C) ne contient pas ρ] à sa valeur stable $\varphi_0 = 3\pi/4$, mais pour cette valeur la première équation (B) donne $\dot{\rho} > 0$ qui caractérise l'e. p. d. De cette façon, l'e. p. d. (celui qui se produit toujours) est caractérisé par la propriété : la phase est stable mais l'amplitude est instable dans le sens précisé plus haut.

On peut se demander si l'e. p. i. est possible. Dans notre exemple de la balançoire, cela voudrait dire : *arrêter la balançoire;* on sent intuitivement que cela est plus difficile à faire que de la faire marcher.

Mais revenons au calcul formel; supposons que, par un artifice quelconque, on réussisse à stabiliser la phase à la valeur $\varphi_0 = \pi/4$ qui est normalement instable. La première équation (B) donne alors $\dot{\rho} < 0$, donc, essentiellement $\rho \equiv 0$, ce qui veut dire qu'un système de ce genre, au lieu d être un oscillateur paramétrique devient un genre d'*amortisseur paramétrique.* Avec les moyens dont on dispose aujourd'hui la stabilisation de la phase ne présente pas une grande difficulté; il est probable que cette extension de l'effet paramétrique est susceptible d'avoir quelques applications.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, 1883.

(2) M. Brillouin, *Éclair. Élect.*, avril 1897; H. Poincaré, Ibid., mars 1907.

(3) L. Mandelstam et N. Papalexi, *J. Techn. Phys.* (*U. R. S. S.*), 1934.

(4) N. Minorsky, *Non linear oscillations*, Van Nostrand, New York, 1962, chap. 6.

(*Domaine de l'Arc, Aix-en-Provence, Bouches-du-Rhône.*)

MAGNÉTODYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement en conduite d'un fluide compressible, conducteur de l'électricité, sous l'action d'un champ magnétique non uniforme* (1). Note (*) de M. **Roger Peyret**, transmise par M. Paul Germain.

On considère l'écoulement bidimensionnel en valeur moyenne dans le temps dans un accélérateur de plasma à ondes progressives, en tenant compte en particulier de l'effet de la composante axiale du champ magnétique. La solution obtenue par la méthode de linéarisation permet de calculer l'accélération du fluide et met en évidence un effet de confinement.

1. Deux Notes précédentes [(2), (3)], ont été consacrées à l'étude de l'écoulement non stationnaire dans un accélérateur de plasma à ondes progressives dans une approximation unidimensionnelle (vitesse transversale nulle); les effets de la composante suivant l'axe du canal du champ magnétique appliqué et ceux des champs induits étant négligés; la hauteur du canal $2h$ étant supposée petite devant la longueur d'onde λ du champ progressif de vitesse $\tilde{V}$.

Dans la présente Note certaines de ces hypothèses sont abandonnées et l'on supposera : *a.* le nombre de Reynolds magnétique $R_m = \mu\sigma\tilde{a}_0\lambda$ petit mais non nul (R_m^2 négligé); *b.* le paramètre d'interaction

$$R_m P = R_m E_M^2 (\tilde{V}^2 \mu \tilde{\rho}_0 \tilde{a}_0^2)^{-1}$$

petit mais non nul [$(R_m P)^2$ négligé]; *c.* $\delta = h/\lambda$ quelconque; *d.* seul l'écoulement en valeur moyenne dans le temps est considéré; les variables indépendantes sont donc x et y (Ox étant dirigé suivant l'axe du canal) (4). Sous ces hypothèses on suppose qu'il existe, pour les grandeurs de l'écoulement moyen un double développement asymptotique, procédant suivant les deux petits paramètres $R_m P$ et R_m, de la forme

$$\begin{aligned}\varphi(x, y; R_m P, R_m, \delta) &= \varphi_0 + R_m P \{\hat{\varphi}(x, y; \delta) + R_m \hat{\varphi}_1(x, y; \delta) + \dots\} + \dots \\ &= \varphi_0 + R_m P\, \varphi^{(1)}(x, y; R_m, \delta) + \dots.\end{aligned}$$

Les équations, compte tenu des conditions aux limites, montrent que, pour les grandeurs aérodynamiques, un tel développement double ne contient pas de termes en puissances de R_m. En grandeurs adimensionnelles :

$$u = \frac{\tilde{u}}{\tilde{a}_0}, \qquad v = \frac{\tilde{v}}{\delta \tilde{a}_0}, \qquad x = \frac{\tilde{x}}{\lambda}, \qquad y = \frac{\tilde{y}}{h}, \qquad \mathcal{M}_0 = \frac{\tilde{V}}{\tilde{a}_0}$$

[pour les autres quantités *voir* (1)], les équations de l'écoulement moyen de perturbation peuvent s'écrire

$$M_0 u_x^{(1)} + p_x^{(1)} = \frac{1}{2} (\mathcal{M}_0 - M_0)(1 - \text{th}^2 \delta)\, \text{ch}^2 \delta y, \tag{1}$$

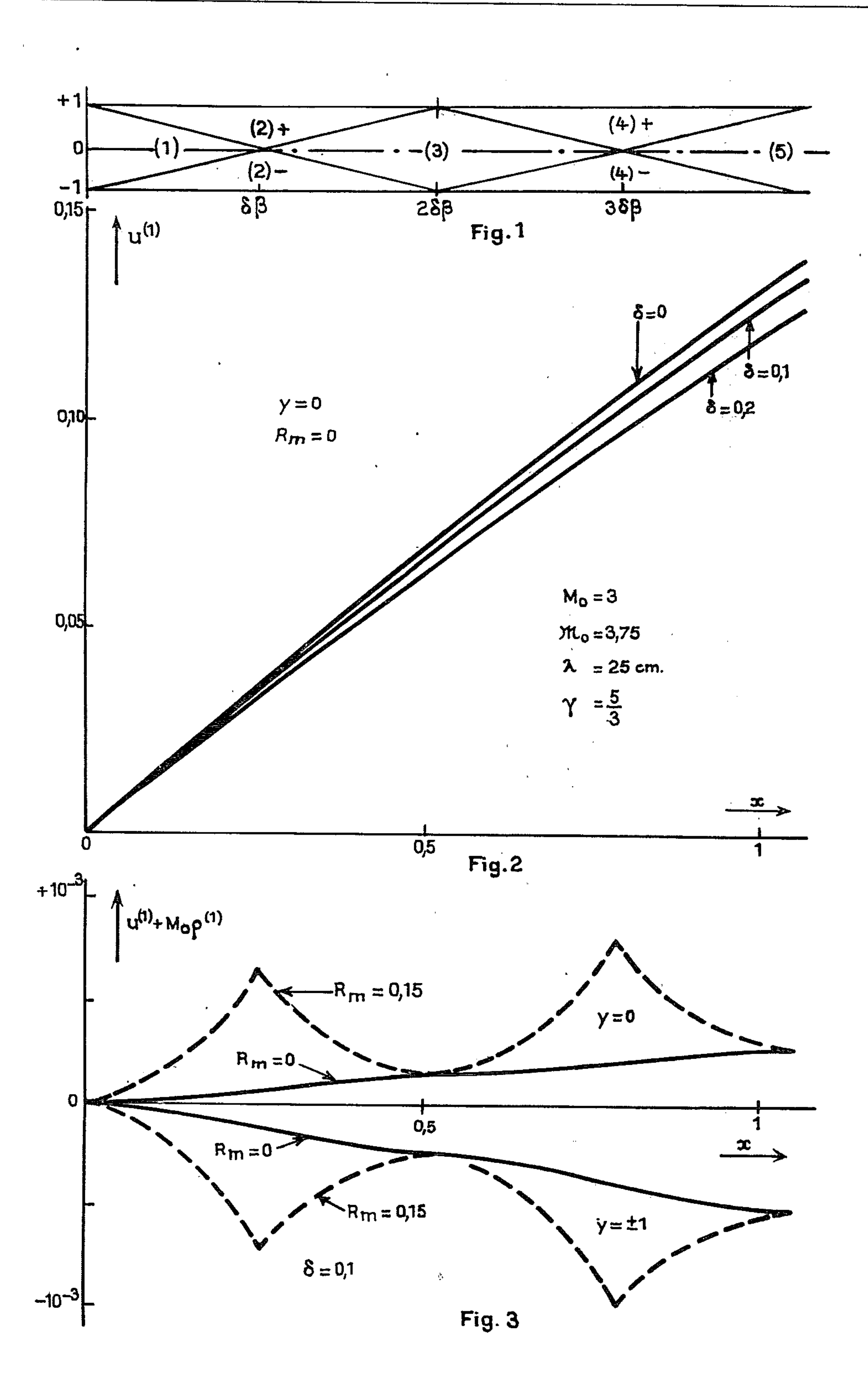


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

$$(2)\qquad \partial^2 M_0 v_y^{(1)} + p_x^{(1)} = -\frac{1}{4} R_m (\mathfrak{M}_0 - M_0)^2 (1 - \text{th}^2 \partial) \left(\partial^2 y + \frac{1}{2} \partial \,\text{sh}\, 2\partial y \right),$$

$$(3)\qquad M_0 p_x^{(1)} + u_x^{(1)} + v_y^{(1)} = \frac{\gamma - 1}{2} (\mathfrak{M}_0 - M_0)^2 (1 - \text{th}^2 \partial)\, \text{ch}^2 \partial y,$$

avec les conditions aux limites :

$$u^{(1)} = v^{(1)} = p^{(1)} = 0 \quad \text{en } x = 0; \qquad v^{(1)} = 0 \quad \text{en } y = \pm 1.$$

Les équations (1) et (2) sont les équations des quantités de mouvement; (3) est une combinaison des équations de continuité, de l'énergie et d'état (gaz parfait). Aux seconds membres de (1) et (2) figure la force électromagnétique; ses deux composantes dépendent de y, en outre sa composante transversale est proportionnelle à R_m.

2. Ce système est équivalent à une équation des ondes avec second membre pour chacune des inconnues $u^{(1)}$, $v^{(1)}$, $p^{(1)}$, qu'on peut résoudre par la méthode classique de résolution de l'équation des ondes. Les conditions aux limites étant données sur les droites $x = 0$ et $y = \pm 1$, la solution (qui est continue) a une forme différente dans chacune des régions définies par ces deux droites, par les caractéristiques issues des points $(x = 0,\ y = +1)$, $(x = 0,\ y = -1)$ et par les caractéristiques réfléchies le long des parois (*fig.* 1). La solution dans la région ν, $[(2n)_+, (2n)_-, (2n+1)]$, pour $u^{(1)}$ et $v^{(1)}$ par exemple, s'écrit

$$\begin{aligned} u_\nu^{(1)} = (1 - \text{th}^2 \partial) \Big\{ & -\frac{K}{\beta} \text{ch}\, 2\partial\, (I_\nu - y)\, \text{sh}\, \frac{2}{\beta} [x - (\nu - 1)\partial\beta] - 2 \frac{K}{\beta^2} x + \frac{\mathfrak{M}_0 - M_0}{2 M_0} x\, \text{ch}^2 \partial y \\ & - (\nu - 1) \frac{K}{\beta} \text{sh}\, 2\partial - \frac{R}{4} \text{ch}\, 2\partial\, (I_\nu - y)\, \text{ch}\, \frac{2}{\beta} [x - (\nu - 1)\partial\beta] + \frac{R}{4} \text{ch}\, 2\partial y \\ & - \frac{R}{2\beta^2} [x - (\nu - 1)\partial\beta]^2 + \frac{R}{2} \partial^2 I_\nu (2y - I_\nu) \Big\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v_\nu^{(1)} = (1 - \text{th}^2 \partial) \Big\{ & \frac{K}{\partial} \text{sh}\, 2\partial\, (I_\nu - y)\, \text{ch}\, \frac{2}{\beta} [x - (\nu - 1)\partial\beta] - 2 \frac{K}{\partial} \text{sh}\, \partial\, (I_\nu - y)\, \text{ch}\, \partial\, (I_\nu + y) \\ & + \frac{R\beta}{4\partial} \text{sh}\, 2\partial\, (I_\nu - y)\, \text{sh}\, \frac{2}{\beta} [x - (\nu - 1)\partial\beta] + R (I_\nu - y) [x - (\nu - 1)\partial\beta] \Big\}, \end{aligned}$$

avec

$$I_\nu = \frac{1}{2} (\text{sgn}\, y) [1 + (-1)^n] = \begin{cases} 0 & \text{si } \nu = 2n + 1 \quad [\text{région } (2n + 1)], \\ 1 & \text{» } \nu = 2n,\ y > 0 \quad [\text{ » } (2n)_+], \\ -1 & \text{» } \nu = 2n,\ y < 0 \quad [\text{ » } (2n)_-]; \end{cases}$$

$$K = (8 M_0)^{-1} (\mathfrak{M}_0 - M_0) [(\gamma - 1) M_0 (\mathfrak{M}_0 - M_0) - 1],$$

$$\beta^2 = M_0^2 - 1, \qquad R = (4 M_0)^{-1} (\mathfrak{M}_0 - M_0)^2 R_m.$$

3. La figure 2 représente l'accélération du fluide sur l'axe $(y = 0;\ v^{(1)} = 0)$ pour trois valeurs de $\partial\ (\partial = 0;\ 0{,}1;\ 0{,}2)$ et pour $R_m = 0$; l'intervalle des valeurs de x considéré correspondant approximativement à la longueur de l'accélérateur. On voit que $u^{(1)}$ est une fonction décroissante de ∂ à variation faible : l'effet de la hauteur du canal sur l'accélération est donc peu important.

Pour $R_m \neq 0$, l'accélération est très légèrement diminuée : dans les conditions présentes avec $R_m = 0,15$ et dans l'intervalle de x considéré, cette diminution ne dépasse pas 3.10^{-4}.

A la paroi ($y = \pm 1$), la vitesse est légèrement plus grande que sur l'axe; ainsi pour $\delta = 0,1$, l'augmentation est de l'ordre de 3.10^{-3}.

4. La figure 3 représente l'évolution du débit massique de perturbation $(u^{(1)} + M_0 \rho^{(1)})$ à la paroi ($y = \pm 1$) et sur l'axe ($y = 0$), pour $R_m = 0$ et $R_m = 0,3$ dans le cas $\delta = 0,1$. Ces courbes montrent que le fluide a tendance à être rapproché de l'axe du canal, d'où un effet de confinement qui apparaît même si $R_m = 0$. Dans ce dernier cas, la force électromagnétique qui devient purement axiale, est plus importante aux parois que sur l'axe; l'accélération du fluide est alors plus importante à la paroi; par contre, $\rho^{(1)}$ décroît si rapidement que le groupement $(u^{(1)} + M_0 \rho^{(1)})$ est une fonction de x négative et décroissante pour $y = \pm 1$; alors qu'elle est positive et croissante pour $y = 0$. Plus généralement, l'effet de confinement est augmenté si R_m ou δ le sont.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus en [5] dans le cas d'une force électromagnétique quelque peu différente.

5. De même que dans l'étude linéarisée de l'approximation unidimensionnelle [2], la solution des équations (1)-(3) représente l'écoulement tant que x est suffisamment faible pour que le terme $R_m P \varphi^{(1)}$ soit petit devant φ_0.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

[1] Les résultats donnés dans cette Note représentent une partie d'un travail effectué au « Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology », sous le patronage de la « National Aeronautics and Space Administration », contrat n° NAS 7-100.

[2] R. Peyret et Th. Moulin, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1810.

[3] R. Peyret, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2592.

[4] La signification des lettres et symboles est identique à celle de [2].

[5] J. Fabri et Th. Moulin, *11th Internat. Congr. Appl. Mech.*, Munich, 1964.

(*Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California.*)

AÉROTHERMIQUE. — *Transfert de chaleur ou de masse instationnaire dans une conduite cylindrique circulaire en régime laminaire.* Note (*) de MM. **Jean Bataille** et **Michel Giat**, transmise par M. Henri Villat.

1. Soit un fluide visqueux, homogène, incompressible, à propriétés physiques constantes, s'écoulant à vitesse moyenne constante V, dans une conduite cylindrique circulaire, de longueur infinie, de rayon h. En coordonnées cylindriques, l'équation de l'énergie s'écrit, si l'on néglige la dissipation visqueuse,

$$a\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}+\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right)-2V\left(1-\frac{r^2}{h^2}\right)\frac{\partial T}{\partial x}-\frac{\partial T}{\partial t}=0, \tag{1}$$

où r, t, T, a désignent respectivement la distance à l'axe de la conduite, le temps, la température locale et la diffusivité thermique du fluide.

Introduisons les variables non dimensionnelles suivantes :

$$\Theta=\frac{T-T_0}{T_1-T_0};\qquad X=\frac{x}{h};\qquad Z=\frac{r}{h};\qquad \tau=\frac{at}{h^2};\qquad \mathcal{P}_e=\frac{Vh}{a}; \tag{2}$$

T_0 et T_1 sont deux températures de référence du problème considéré et $\mathcal{P}_e$ désigne le nombre de Péclet.

Dans ces conditions, l'équation (1) devient

$$\frac{\partial^2\Theta}{\partial Z^2}+\frac{1}{Z}\frac{\partial\Theta}{\partial Z}+\frac{\partial^2\Theta}{\partial X^2}-\mathcal{P}_e(1-Z^2)\frac{\partial\Theta}{\partial X}-\frac{\partial\Theta}{\partial\tau}=0. \tag{3}$$

On suppose qu'à l'instant initial, la répartition des températures dans le fluide est fonction de X et de Z

$$\Theta=F(X, Z) \tag{4}$$

et qu'à la paroi, la température, ou le flux de chaleur, est imposé

$$\Theta_P=G(X),\qquad \text{ou}\qquad \left(\frac{\partial\Theta}{\partial Z}\right)_P=H(X)\qquad \text{pour}\quad Z=1. \tag{5}$$

On suppose que les fonctions F(X, Z), G(X), H(X) ont des transformées de Fourier par rapport à X.

2. Introduisons la double transformation intégrale suivante :

$$\Theta^{**}(\omega, Z, p)=\int_{-\infty}^{+\infty}dX\int_0^{\infty}e^{-p\tau+i\omega X}\,\Theta(X, Z, \tau)\,d\tau. \tag{6}$$

Il vient

$$\frac{\partial^2\Theta^{**}}{\partial Z^2}+\frac{1}{Z}\frac{\partial\Theta^{**}}{\partial Z}-(i\mathcal{P}_e\omega Z^2+\omega^2-i\omega\mathcal{P}_e+p)\,\Theta^{**}=F^*(\omega, Z), \tag{7}$$

avec

$$F^*(\omega, Z)=\int_{-\infty}^{+\infty}e^{i\omega X}F(X, Z)\,dX.$$

Les conditions aux limites (5) deviennent

$$(8)\quad \left\{\begin{aligned} &\Theta_P^{**} = \frac{1}{p}\int_{-\infty}^{+\infty} G(X)\, e^{i\omega X}\, dX \\ &\text{ou}\quad \left(\frac{d\Theta^{**}}{\partial Z}\right)_P = \frac{1}{p}\int_{-\infty}^{+\infty} H(X)\, e^{i\omega X}\, dX \end{aligned}\right. \qquad \text{pour}\quad Z=1.$$

L'équation homogène

$$(9)\quad \frac{\partial^2\Theta^{**}}{\partial Z^2} + \frac{1}{Z}\frac{\partial\Theta^{**}}{\partial Z} - (i\mathcal{P}_e\omega Z^2 + \omega^2 - i\mathcal{P}_e\omega + p)\,\Theta^{**} = 0$$

admet les deux solutions suivantes, qui sont toujours linéairement indépendantes,

$$(10)\quad \left\{\begin{aligned} &\varphi_1(\zeta) = e^{\frac{A\zeta}{2}}\, U\left(\frac{1}{2} - \frac{B}{4A};\, 1;\, -A\zeta\right), \\ &\varphi_2(\zeta) = e^{-\frac{A\zeta}{2}}\, U\left(\frac{1}{2} + \frac{B}{4A};\, 1;\, A\zeta\right). \end{aligned}\right.$$

Dans ces équations, on a posé

$$(11)\quad A = \sqrt{i\mathcal{P}_e\omega}; \qquad B = \omega^2 - i\mathcal{P}_e\omega + p; \qquad \zeta = Z^2$$

et U représente la deuxième solution fondamentale de l'équation de Kummer ([1]).

La solution générale de (7), bornée pour Z = 0, s'obtient par la méthode de variation des constantes. On trouve

$$(12)\quad \left\{\begin{aligned} \Theta^{**}(\zeta) = {} & C\, e^{-\frac{A\zeta}{2}}\, {}_1F_1\left(\frac{1}{2} + \frac{B}{4A};\, 1;\, A\zeta\right) \\ & - e^{-\varepsilon i\pi\left(\frac{1}{2}+\frac{B}{4A}\right)}\left[\varphi_2\int_0^{\xi} \xi F^*(\omega,\zeta)\,\varphi_1\, d\varphi - \varphi_1\int_0^{\xi} \xi F^*(\omega,\zeta)\,\varphi_2\, d\xi\right]; \\ & \varepsilon = +1 \quad \text{si } \arg(-A\zeta) > 0; \qquad \varepsilon = -1 \quad \text{si } \arg(-A\zeta) \leq 0. \end{aligned}\right.$$

${}_1F_1$ est la fonction hypergéométrique confluente de Kummer ([1]). La constante C est déterminée par l'une des conditions (5).

On inverse aisément la transformation de Fourier

$$(13)\quad \Theta^*(X, Z, p) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \Theta^{**}(\omega, Z, p)\, e^{-i\omega X}\, d\omega.$$

Dans le cas général, il est beaucoup plus difficile d'obtenir l'original de la transformée de Laplace Θ^* ; mais on peut espérer déduire des comportements asymptotiques de Θ^*, ceux de Θ. Dans le paragraphe suivant, nous examinerons deux cas particuliers.

3. Considérons le problème de Graetz : le fluide s'écoulant à température uniforme T_0, on impose à l'instant $t = 0$ une température de

paroi $T_P(x)$ telle que

$$(14)\qquad T_p\begin{cases} = T_0 & \text{pour } x < 0; \\ = T_1 & \text{pour } 0 \leq x \leq l; \\ = T_0 & \text{pour } x > l, \end{cases}$$

où l est une longueur finie, mais arbitraire.

Dans ce cas :

$$F^*(\omega) = 0; \qquad \Theta^{**}(1) = \frac{1}{ip\omega}(e^{i\omega L} - 1), \quad \text{avec} \quad L = \frac{l}{h}.$$

L'application de (12) donne :

$$(15)\qquad \Theta^{**}(Z) = \frac{e^{i\omega L} - 1}{ip\omega} \frac{e^{-\frac{AZ^2}{2}}\,{}_1F_1\left(\frac{1}{2} + \frac{B}{4A};\ 1;\ AZ^2\right)}{e^{-\frac{A}{2}}\,{}_1F_1\left(\frac{1}{2} + \frac{B}{4A};\ 1;\ A\right)}.$$

L'inversion de la transformation de Laplace ne paraît pas immédiate. Mais Hudson et Bankoff [2] ont étudié le même problème en imposant un échelon de température à la paroi, au lieu d'un créneau, en négligeant la conduction axiale et en imposant une température uniforme T_0 pour $x = 0$, hypothèses peu réalistes pour un nombre de Péclet inférieur à 100 [*cf.* Singh [3]]. Ils ont trouvé une expression légèrement différente de (15), dont ils ont examiné le comportement asymptotique lorsque p tend vers l'infini. On peut donc transposer leurs calculs pour obtenir le comportement asymptotique de la solution quant t tend vers zéro.

D'autre part, le champ des températures Θ_s correspondant au régime stationnaire, est obtenu par

$$(16)\qquad \Theta_S(X, Z) = \lim_{p \to 0} p\,\Theta^*(X, Z, p),$$

soit

$$(17)\qquad \Theta_S(X, Z) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{i\omega L} - 1}{i\omega} \times \frac{e^{-\frac{\sqrt{i\mathcal{P}_e\omega}\,Z^2}{2}}\,{}_1F_1\left(\frac{1}{2} + \frac{\omega^2 - i\omega\mathcal{P}_e}{4\sqrt{i\omega\mathcal{P}_e}};\ 1;\ \sqrt{i\omega\mathcal{P}_e}\,Z^2\right)e^{-i\omega X}\,d\omega}{e^{-\frac{\sqrt{i\mathcal{P}_e\omega}}{2}}\,{}_1F_1\left(\frac{1}{2} + \frac{\omega^2 - i\omega\mathcal{P}_e}{4\sqrt{i\omega\mathcal{P}_e}};\ 1;\ \sqrt{i\omega\mathcal{P}_e}\right)}.$$

L'intégration numérique de (17) est beaucoup plus simple que la recherche numérique de fonctions propres telle que l'a faite Singh, en appliquant un échelon de température à la paroi, en tenant compte de la conduction axiale, mais en imposant une température uniforme T_0 pour $x = 0$, même aux faibles nombres de Péclet.

4. Un deuxième cas particulier intéressant est celui de la dispersion, qui est davantage un problème de transfert de masse que de chaleur, mais que nous formulerons ici thermiquement : la paroi du tube est

athermane et, à l'instant initial, on a la répartition des températures suivantes dans le fluide :

$$(18)\qquad T(x, r, o)\begin{cases} = T_0 & \text{pour } x < 0; \\ = T_1 & \text{pour } 0 \leqq x \leqq l; \\ = T_0 & \text{pour } x > l. \end{cases}$$

On a alors

$$F^*(\omega) = \frac{1}{i\omega}(e^{i\omega L} - 1); \qquad \frac{\partial \Theta^{**}}{\partial Z}(1) = 0.$$

L'étude du comportement asymptotique de la solution plus complexe de ce problème ne sera pas abordée dans la présente Note, mais nous pouvons remarquer que la méthode utilisée fournit la transformée de Fourier de la solution, donc les moments successifs par rapport à X du champ des températures, calculés par Aris [4].

Remarquons enfin que le problème peut être repris de la même manière dans le cas de deux plaques planes parallèles : la solution fait alors intervenir des fonctions hypergéométriques confluentes dont le deuxième paramètre vaut 1/2 au lieu de 1 (fonctions de Weber).

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) L. J. SLATER, *Confluent hypergeometric functions*, Cambridge, 1960.
(2) J. L. HUDSON et S. G. BANKOFF, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 7, 1964, p. 1303.
(3) S. N. SINGH, *Appl. Sc. Res.*, A, 7, p. 325.
(4) R. ARIS, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 1964, p. 201.

(*Laboratoire d'Aérothermique du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

AUTOMATIQUE. — *Amélioration des performances d'un système de régulation extrémale à relais.* Note (*) de M. **Jean-Louis Abatut**, transmise par M. Léopold Escande.

L'étude des trajectoires et des courbes de commutation d'un système de régulation extrémale à relais possédant une inertie du premier ordre après la caractéristique statique, en particulier dans le cas où cette caractéristique est une parabole permet d'expliquer un mode de correction qui tout en augmentant la rapidité d'évolution vers l'extrémum, diminue l'amplitude des oscillations du régime transitoire.

Le système étudié est représenté par le schéma de la figure 1. $f(x)$ est la caractéristique statique du système à réguler. On suppose que $f(x)$ admet au moins un extrémum, qu'elle peut avoir des discontinuités de première espèce en nombre fini.

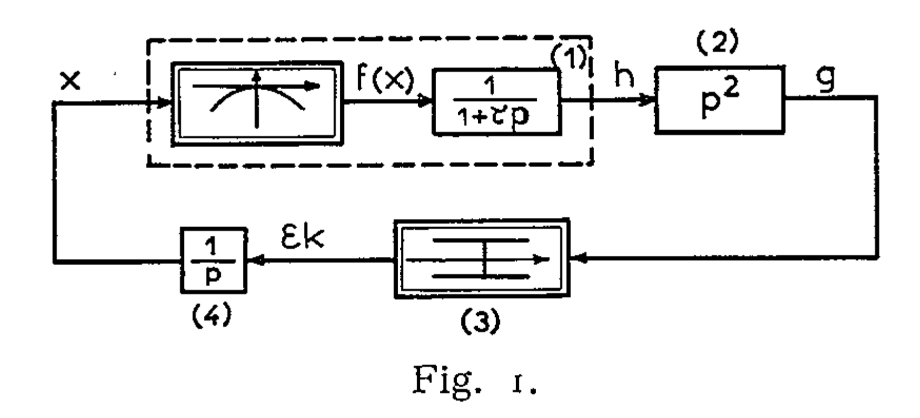


Fig. 1.

τ représente la constante de temps du système linéaire du premier ordre par l'intermédiaire duquel nous avons accès à $f(x)$.

Le détecteur (2) donne $g = d^2h/dt^2$. Ce signal g constitue l'entrée d'un élément logique à relais, dont nous donnons ici une représentation utilisée par Morosanov [1], qui inverse le signe de la vitesse d'évolution K chaque fois que g est négatif.

Les équations qui décrivent le comportement du système sont :

$$\tau\frac{dh}{dt} + h = f(x); \tag{1}$$

$$\frac{dx}{dt} = \varepsilon K \qquad (\varepsilon = \pm 1); \tag{2}$$

$$g = \frac{d^2h}{dt^2}. \tag{3}$$

De ces équations on tire [2] :

a. l'équation des trajectoires du mouvement dans le plan h, x :

$$h = c\,e^{-\frac{x}{\varepsilon K\tau}} + f(x) + \sum_{i=1}^{\infty}(-1)^i(\varepsilon K\tau)^i\frac{d^if(x)}{dx^i}, \tag{4}$$

avec

$$h_1 = c\,e^{-\frac{x}{\varepsilon K\tau}},$$

régime transitoire qui se superpose à

$$h_2 = f(x) + \sum_{i=1}^{\infty}(-1)^i(\varepsilon K\tau)^i\frac{d^if(x)}{dx_i},$$

régime définitif;

b. l'équation des courbes de commutation dans le même plan h, x :

$$h^* = f(x) - \varepsilon K\tau \frac{df(x)}{dx}. \tag{5}$$

Dans le cas où la caractéristique peut être approchée par une parabole $f(x) = -x^2$, l'équation (4) devient

$$h = c e^{-\frac{x}{\varepsilon K\tau}} - x^2 + 2\varepsilon K\tau x - 2K^2\tau^2. \tag{6}$$

On trouve le tracé de ces trajectoires dans [2].

L'équation (5) donne

$$h^* = -x^2 + 2\tau\varepsilon K x. \tag{7}$$

Les courbes de commutation sont deux paraboles (l'une pour $\varepsilon = +1$, l'autre pour $\varepsilon = -1$), dont les sommets sont situés sur la parabole $h = x^2$, (en les rapportant à leur axe et leur tangente, elles ont pour équation $Y = -X^2$) et qui dans le plan h, x déterminent trois zones où le comportement du système est différent (*fig.* 2).

Zone (I) : g est négatif quel que soit ε; le système est en commutation permanente et le mouvement se fait parallèlement à l'axe des ordonnées,

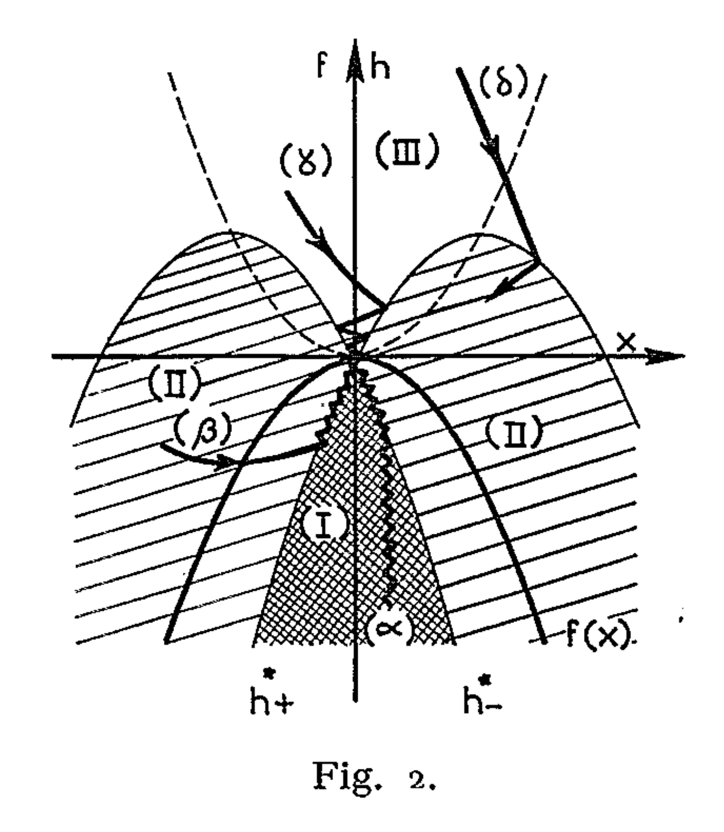


Fig. 2.

jusqu'à ce qu'on rencontre une courbe h^*. A partir de cet instant, on a un régime glissant le long de h^* jusqu'à l'extrémum. On a la trajectoire (α).

Zone (II) : g est positif lorsque x évolue vers l'extrémum et négatif dans le cas contraire. Le mouvement se fait suivant une trajectoire définie par (6) jusqu'à h^*. Ensuite, on a un régime glissant le long de h^*. On a une trajectoire du type (β).

Zone (III) : g est positif quel que soit ε. Le mouvement se fait suivant une suite de trajectoires définies par (6). On a des trajectoires du type (γ) ou (δ).

Les trajectoires (α) et (β) sont convenables pour le système car elles amènent rapidement x à sa valeur extrémale. Les trajectoires du type (γ)

donnent en régime transitoire des oscillations de grande amplitude en x, donc un balayage d'une partie plus ou moins grande de $f(x)$ autour de l'extrémum. Ces oscillations peuvent avoir une amplitude très grande et même dépasser les valeurs admissibles pour x ou $f(x)$; exemple : trajectoire (δ).

On a donc intérêt à s'arranger pour :

1° rendre la zone (I) la plus étroite possible;

2° éliminer les trajectoires du type (δ).

On arrive facilement à ce résultat en remarquant qu'il est possible de translater obliquement les paraboles de commutation :

$$h^{*} = - x^{2} + 2\varepsilon K\tau x.$$

dans le sens des h croissants en jouant sur le produit $K\tau$.

Il y a deux manières d'augmenter $K\tau$:

— soit augmenter τ : cette solution ne peut se réaliser pratiquement puisque nous n'avons pas accès à la partie linéaire $1/(1+\tau p)$. On peut cependant ajouter une deuxième constante de temps $A/(1+Tp)$, $T \gg \tau$, à la suite de $1/(1+\tau p)$. Il faut quand même être sûr de la validité du

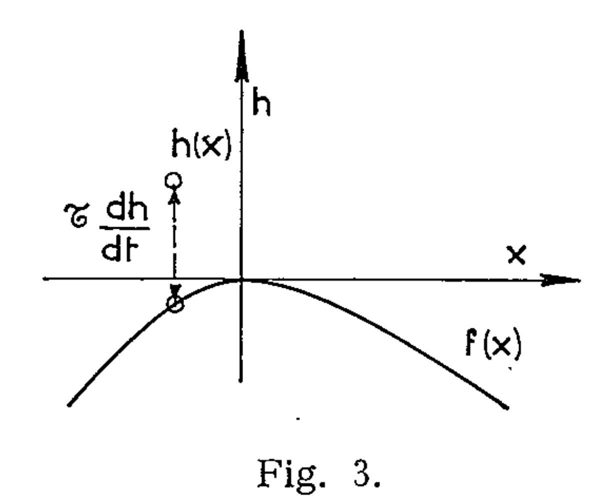


Fig. 3.

modèle choisi pour le système, sinon cette solution peut dans certains cas entraîner une instabilité :

— soit augmenter K : ceci est facilement réalisable dans les limites imposées sur la vitesse d'évolution de x, cette solution possède cependant un inconvénient. En régime définitif, c'est-à-dire en régime d'oscillations autour de l'extrémum, une augmentation de K, compte tenu des imperfections de l'élément logique (retard, seuil, hystérésis) provoque une augmentation de l'amplitude de ces oscillations. Ce que nous gagnons du côté du régime transitoire est pratiquement perdu en régime définitif.

Pour pallier cet inconvénient, tout en conservant les avantages d'une augmentation de K, on rend K variable, avec une valeur d'autant plus grande que le point $h(x)$ est loin de l'extrémum. Nous devons élaborer à partir de h un signal qui nous renseigne sur la distance entre $h(x)$ et l'extrémum.

L'équation (1) donne

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{\tau}(f(x) - h);$$

le terme dh/dt représente à $1/\tau$ près la position de $h(x)$ par rapport à $f(x)$ (*fig.* 3).

On peut prendre pour K :

$$\text{(8)} \qquad K = k_1 + k_2 \left|\frac{dh}{dt}\right| \qquad (k_1 \text{ et } k_2 = \text{Cte} > 0) \quad (^3);$$

dans ce cas, les courbes de commutation deviennent :

$$\text{(9)} \qquad h^* = f(x) - \frac{\varepsilon \tau k_1 \dfrac{df(x)}{dx}}{1 \mp \varepsilon k_2 \dfrac{df(x)}{dx}},$$

avec : + si $h > f$, − si $h < f$.

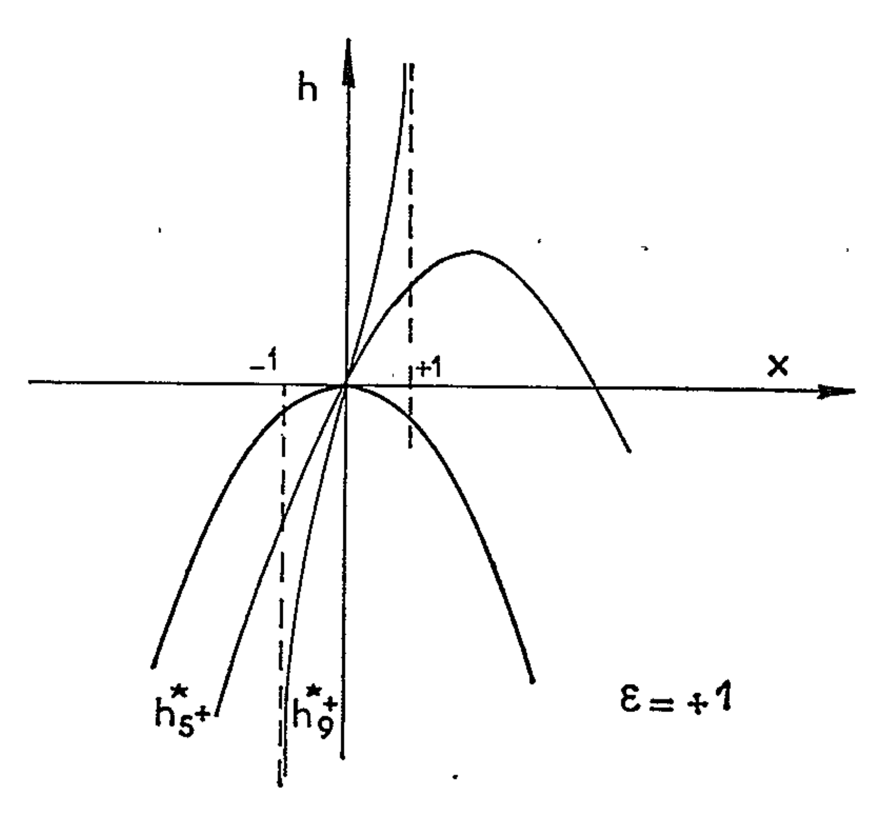


Fig. 4.

L'exemple choisi de la caractéristique parabolique montre l'amélioration apportée :

$$f(x) = -x^2,$$
$$k_1 = 1,$$
$$k_2 = 0{,}5,$$
$$\tau = 2\,\text{s}.$$

Le comportement autour de l'extrémum n'est pas modifié. Les trajectoires (δ) sont entièrement contenues dans la zone $x = \pm 1$ (*fig.* 4).

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) MOROSANOV, *Systèmes de régulation extrémale à relais*, Édition « Science », Moscou, 1964.

(2) BOBROV, KORNILOV et PUTSILLO, *Avtomatika i Telemekanika*, 24, n° 2, 1963.

(3) V. I. VASILEV, *Systèmes différentiels de régulation extrémale*, Édition de l'Académie des Sciences d'Ukraine, Kiev, 1963.

(*Laboratoire de Génie électrique,*
2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne*).

PHYSIQUE PLANÉTAIRE. — *Analyse des mesures de la quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère de la planète Mars.* Note (*) de M. **Audouin Dollfus**, présentée par M. Jean Coulomb.

L'étude de l'intensité de la bande 1,4 μ de la vapeur d'eau dans les spectres de la planète Mars et d'astres de comparaison, en 1963, à l'aide du spectrophotomètre à filtre polarisant, donne la quantité d'eau contenue dans l'atmosphère de Mars, soit 0,0045 g/cm² correspondant à 45 μ d'eau précipitable.

L'ascension en ballon que j'avais effectuée dans la nuit du 29 au 30 mai 1954 jusqu'à l'altitude de 7 000 m m'avait permis de mettre au point le spectrophotomètre photoélectrique à filtre polarisant, basé sur un principe laissé par B. Lyot, dans ses applications pour la recherche de la vapeur d'eau dans les atmosphères des planètes ([1]).

L'instrument final, éclairé par un télescope de 50 cm de diamètre et réglé pour isoler la forte bande 1,4 μ de la vapeur d'eau, fut expérimenté et étalonné par des observations sur Vénus et la Lune au cours d'une nouvelle ascension en aérostat, jusqu'à l'altitude de 14 000 m, en cabine étanche, la nuit du 22 au 23 avril 1959 [([2]), ([3])].

L'appareil fut ensuite utilisé en haute montagne et permit pour la première fois, à la faveur des nuits exceptionnellement sèches rencontrées au Jungfraujoch en janvier 1963, de déceler la vapeur d'eau sur Vénus et sur Mars [([4]) à ([7])].

Les signaux recueillis sur Vénus révélaient, par comparaison avec ceux observés sur Bételgeuse, la Lune et le Soleil, de faibles différences attribuables à la vapeur d'eau dans l'atmosphère de cette planète; l'étalonnage donnait de 0,7 à $1,0.10^{-2}$ g/cm² d'eau au-dessus de la couche nuageuse ([5]). Sur Mars, les mesures immédiates donnaient la valeur $8,5.10^{-3}$ g/cm² qu'une correction due à la faible pression atmosphérique martienne pouvait élever jusqu'à 20.10^{-3} g/cm² ([4]). Cette détermination préliminaire nécessitait une analyse plus fine dont voici maintenant les résultats :

a. Relevé des mesures. — Le tableau joint donne les valeurs des mesures recueillies au Jungfraujoch en 1963. Les quantités d'eau sont données en grammes par centimètre carré selon l'étalonnage direct effectué à la pression atmosphérique normale.

Le graphique de la figure donne les différences entre les quantités d'eau relevées sur Mars et dans l'atmosphère terrestre le long du même trajet optique, reportées en fonction de la quantité d'eau totale.

b. Correction de la variation spectrale de réflectivité. — Lorsque la vapeur d'eau le long du rayon visuel dépasse 0,10 g/cm², la bande 1,4 μ devient saturée; le signal recueilli devrait alors être identique sur Mars et sur les

astres de comparaison Bételgeuse et la Lune. Le graphique de la figure montre qu'il n'en est pas exactement ainsi; l'écart est attribuable principalement aux différences de répartition spectrale de la réflectivité, entre ces astres, dans le domaine 1,25 à 1,53 μ couvert par le filtre de part et d'autre de la bande saturée [la courbe de transmission du filtre est donnée aux références ([6]) et ([7])]. La dérivée de la courbe d'étalonnage qui encadre le mieux les mesures donne un excès de vapeur d'eau sur Mars de 0,022 g/cm².

Relevé des mesures.

Date janvier 1963.	Heure moyenne.	Signal sur Mars (g/cm²).	Épaisseur d'atmosphère traversée.	Signal sur la Lune ou Bételgeuse (au zénith).	Signal rapporté au trajet vers Mars (g/cm²).	(H_2O) Mars-(H_2O) Réf. le long du trajet vers Mars (g/cm²).
15.......	22 h 20 m	0,075	1,60	0,026	0,042	0,033
16.......	1 40	0,080	1,14	0,040	0,045	0,035
21.......	21 40	0,070	1,58	0,032	0,050	0,020
23.......	22 30	0,075	1,36	0,035	0,048	0,027
28.......	19 30	0,105	1,70	0,057	0,097	0,008

c. Correction de l'absorption sélective par le sol martien. — Nos mesures polarimétriques [([8]), ([9])], confirmées dans la suite par d'autres mesures spectrophotométriques [([10]), ([11]), ([12])] indiquent que le sol martien doit être recouvert, pour la plus grande part, d'un sable très fin d'oxyde de fer hydraté limonite pulvérisé, $Fe_2O_3.(nH_2O)$. Des poudres de cette nature contiennent une forte proportion de molécules H_2O et diffusent la lumière en restituant les bandes spectrales d'absorption de l'eau. Des spectres de laboratoire récemment publiés [([12]), ([13])] montrent en particulier la bande 1,4 μ, élargie et légèrement déplacée vers les grandes longueurs d'onde. Cette bande existe probablement aussi dans le spectre de Mars et doit contribuer pour une part au signal observé.

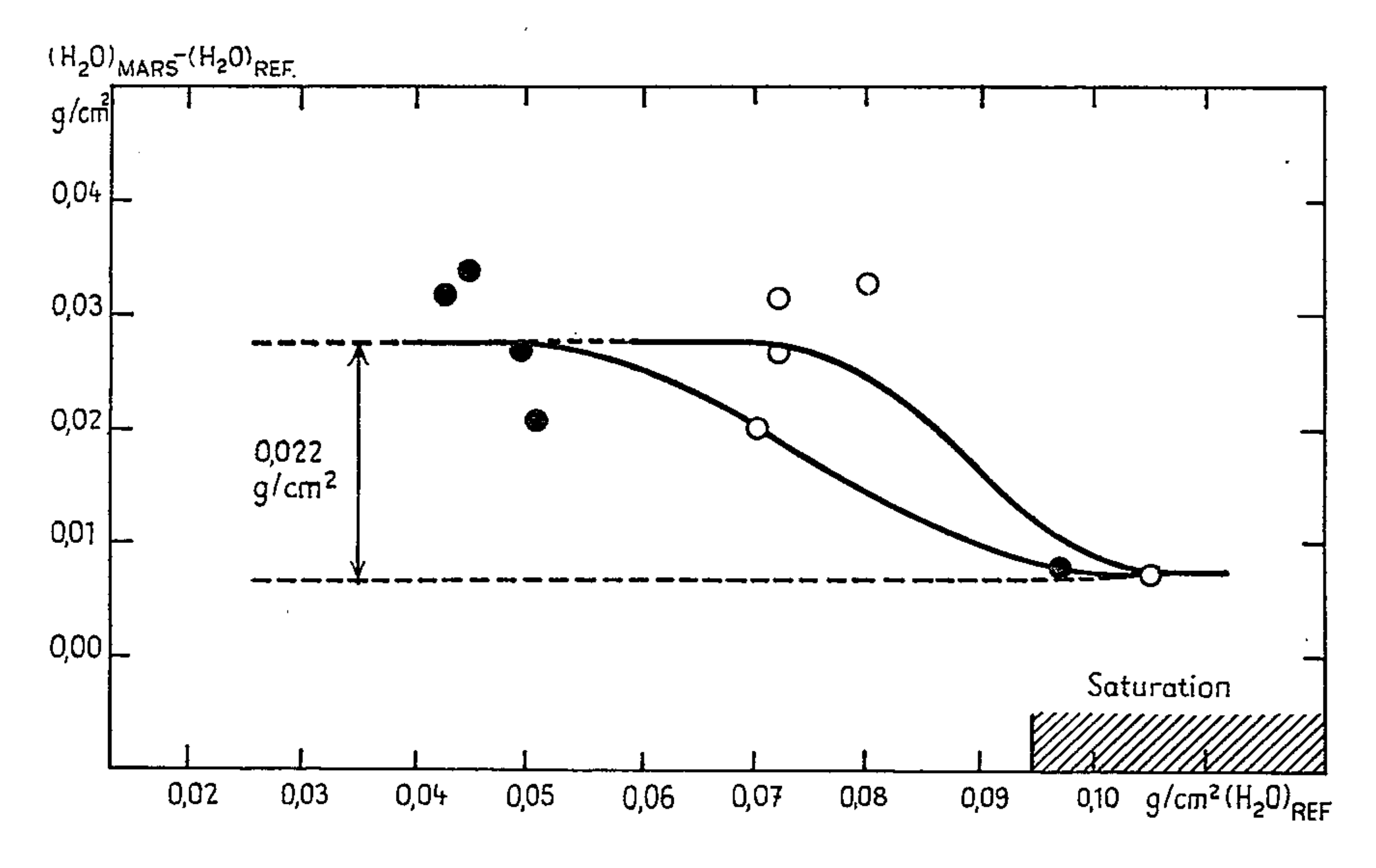
Les calculs des signaux photoélectriques produits par ces échantillons à travers le spectrophotomètre à filtre polarisant donnent en moyenne l'équivalent de 0,006 g/cm² d'eau qu'il faut probablement retrancher de la valeur 0,022 g/cm² observée.

d. Correction due à la pression atmosphérique martienne. — La différence 0,016 g/cm² est attribuable à l'eau contenue dans l'atmosphère martienne. Mais cette valeur résulte de l'étalonnage direct du spectrophotomètre à la pression atmosphérique ordinaire, tandis que l'atmosphère de Mars est près de 20 fois plus raréfiée que la nôtre.

La correction de pression atmosphérique peut être calculée grâce aux déterminations des profils de la raie 1,4 μ sous différentes pressions publiées par Howard, Burch et Williams ([14]). Le calcul des signaux photoélectriques délivrés par ces bandes donne les courbes d'étalonnage de l'instrument

pour différentes valeurs de la pression (la courbe calculée pour 970 mb coïncide avec l'étalonnage expérimental). Cette analyse montre que l'accroissement d'intensité avec la pression est en grande partie compensé, dans l'appareil, par l'élargissement des profils dont les ailes empiètent sur les domaines de transmission latéraux du filtre qui servent de référence.

Notre atmosphère terrestre donne 0,044 g/cm² d'eau sous la pression ordinaire auxquels il faut ajouter une certaine quantité d'eau sous la pression atmosphérique martienne d'environ 45 mb pour restituer le signal



● Mesures sur l'astre de référence le long du trajet visuel.
○ Mesures sur Mars le long du trajet visuel.

observé équivalant aux 0,016 g/cm² de notre étalonnage. Différents essais donnent finalement 0,018 g/cm² pour la lumière de l'ensemble de la planète.

e. Détermination de la quantité d'eau dans l'atmosphère martienne ([15]). — Le parcours de la lumière dans l'atmosphère martienne est intégré sur l'ensemble du disque et correspond globalement à 2,0 trajets verticaux. De plus, l'atmosphère martienne est traversée deux fois par la lumière, de sorte que la quantité d'eau contenue verticalement dans l'atmosphère martienne vaut 1/4,0 fois la valeur précédente. On trouve 0,0045 g/cm², soit 45 μ d'eau précipitable.

(*) Séance du 26 juillet 1965.
(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 954.
(2) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2602.
(3) *L'Astronomie*, septembre, octobre et novembre 1959.
(4) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3009.

(5) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3250.
(6) *The Origin and Evolution of Atmospheres and Oceans*, John Wiley and Sons; 1964, p. 256.
(7) *Mem. Soc. R. Liège*, 5e série, IX : *Les spectres infrarouges des astres*, 1964, p. 392.
(8) *Étude des Planètes par la polarisation de la lumière* (*Thèse*, Paris, 1955 et Suppléments *Ann. Astroph.*).
(9) *P.A.S.P.*, 70, 1958, p. 56.
(10) *Mém. Soc. R. Liège*, 5e série, VII : V. V. Sharonov, *La physique des planètes.*
(11) A. Draper, J. A. Adamcik et E. K. Gibson, *Icarus*, 3, 1964, p. 63.
(12) A. B. Binder et D. P. Cruikshank, Communic. *Lunar Planetary Laboratory Univ. Arizona*, 2, 1965, p. 37.
(13) C. Sagan, J. Phaneuf et M. Inhat, *Icarus* (sous presse).
(14) J. N. Howard, L. Burch et D. Williams, *Geoph. Res.*, Paper no 40, 1955, A.F.C.R.L., TR-55-231.
(15) Depuis ces mesures I. Spinrad, G. Münch et L. Kaplan ont réussi une nouvelle détermination par une méthode différente et trouvé 14 μ (*Ap. J.*, 139, 1964, p. 1).

(*Observatoire de Paris, Section d'Astrophysique, Meudon, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Neutrinos et champs singuliers purs de spin 1 et de spin 2.* Note (*) de Mme **Françoise Moret-Bailly**, transmise par M. André Lichnerowicz.

Construction d'un champ tensoriel $H_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ ayant les propriétés d'un champ gravitationnel pur à partir de deux champs électromagnétiques purs singuliers, ou de quatre champs spinoriels décrivant des neutrinos.

Nous supposons connus les notations et les résultats de (1).

1. Résumons la méthode de fusion (1) d'un neutrino avec son antiparticule, qui permet de construire un champ électromagnétique pur singulier. Soit, par exemple, un champ de 1-*spineurs de type positif* ψ_+ : nous appelons Φ le 2-*spineur* défini par

$$\Phi = \psi_+ \otimes \overline{\mathcal{C}\psi_+}.$$

A ce 2-spineur Φ est associée la 2-*forme complexe* $\mathcal{F}_{\alpha\beta}$ telle que

$$\Phi = \frac{1}{2}\gamma^\alpha\gamma^\beta\mathcal{F}_{\alpha\beta},$$

la 2-forme $\mathcal{F}$ est *singulière* ($\mathcal{F}_{\alpha\beta}\mathcal{F}^{\alpha\beta} = 0$, $\mathcal{F}_{\alpha\beta}{}^*\mathcal{F}^{\alpha\beta} = 0$). *La partie réelle* $F_{\alpha\beta}$ de $\mathcal{F}_{\alpha\beta}$ est également singulière ($F_{\alpha\beta}F^{\alpha\beta} = 0$, $F_{\alpha\beta}{}^*F^{\alpha\beta} = 0$). En outre ${}^*\mathcal{F} = i\mathcal{F}$, ce qui définit un *champ pur polarisé circulairement à droite.*

L'opérateur différentiel P sur les 2-spineurs est défini par $P\Phi = \gamma^\alpha\nabla_\alpha\Phi$. Si Φ est astreint à satisfaire l'*équation de champ* $P\Phi = 0$; $\mathcal{F}_{\alpha\beta}$ vérifie alors les équations de Maxwell $\nabla_\alpha\mathcal{F}^\alpha{}_\beta = 0$, $\underset{\alpha\beta\gamma}{\mathbf{S}}\nabla_\alpha\mathcal{F}_{\beta\gamma} = 0$, où **S** désigne la sommation après permutation circulaire sur les indices.

2. *Définition d'un champ de spin* 2. — Un *champ gravitationnel pur*, ou *champ de spin* 2 est décrit par un champ de tenseurs $H_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ (2) jouissant des propriétés suivantes :

(P_1) : Comme le tenseur de courbure il a les propriétés de symétrie

$$H_{\alpha\beta,\lambda\mu} = -H_{\beta\alpha,\lambda\mu} = -H_{\alpha\beta,\mu\lambda} = H_{\lambda\mu,\alpha\beta};$$

(P_2) : Il satisfait l'identité

$$\underset{\alpha\beta\lambda}{\mathbf{S}} H_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0;$$

(P_3) : En outre, il existe un vecteur $\vec{l}$ tel que

$$\begin{cases} \underset{\alpha\beta\gamma}{\mathbf{S}} l_\alpha H_{\beta\gamma,\lambda\mu} = 0, \\ l^\alpha H_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0; \end{cases}$$

(P_4) : Le tenseur contracté $H_{\alpha\beta} = g^{\rho\sigma}H_{\alpha\rho,\beta\sigma}$ est nul

$$H_{\alpha\beta} = 0;$$

(P_5) : Le champ H est astreint à satisfaire les « équations gravitationnelles d'ordre supérieur » [3]

$$\left\{\begin{array}{l}\underset{\alpha\beta\gamma}{\mathbf{S}} \nabla_\alpha H_{\beta\gamma,\lambda\mu}=0,\\ \nabla_\alpha H^\alpha{}_{\beta,\lambda\mu}=0.\end{array}\right.$$

3. *a*. Le produit tensoriel du 2-spineur $\Phi=\psi_+\otimes\overline{\mathcal{C}\psi_+}$ par lui-même permet de construire le 4-spineur

$$\Theta=\Phi\otimes\Phi,$$

Θ s'exprime en fonction de la 2-forme $\mathcal{F}$

$$\Theta=\frac{1}{4}\gamma^\alpha\gamma^\beta\mathcal{F}_{\alpha\beta}\otimes\gamma^\lambda\gamma^\mu\mathcal{F}_{\lambda\mu},$$

soit

$$\Theta=\frac{1}{4}\gamma^\alpha\gamma^\beta\otimes\gamma^\lambda\gamma^\mu\mathcal{F}_{\alpha\beta}\mathcal{F}_{\lambda\mu}.$$

Posons

$$\mathcal{H}_{\alpha\beta,\lambda\mu}=\mathcal{F}_{\alpha\beta}\mathcal{F}_{\lambda\mu}.$$

b. L'étude algébrique du tenseur complexe $\mathcal{H}_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ conduit aux résultats suivants :

— Les propriétés de symétrie (P_1) sont évidentes;

— L'identité (P_2) $\underset{\alpha\beta\lambda}{\mathbf{S}}\mathcal{H}_{\alpha\beta,\lambda\mu}=0$ est une conséquence de la singularité de la 2-forme $\mathcal{F}$;

— On démontre, en tenant compte de la relation fondamentale $^*\mathcal{F}=i\mathcal{F}$ que le tenseur contracté $\mathcal{H}_{\alpha\beta}$ est nul.

La partie réelle H de $\mathcal{H}$ vérifie également les propriétés (P_1), (P_2) et (P_4).

Dans le but d'établir l'existence d'un vecteur $\vec{l}$ vérifiant les propriétés (P_3), posons

$$\mathcal{F}_{\alpha\beta}=F_{\alpha\beta}+iG_{\alpha\beta},$$

la partie réelle de $\mathcal{H}_{\alpha\beta,\lambda\mu}$ s'écrit explicitement,

$$H_{\alpha\beta,\lambda\mu}=F_{\alpha\beta}F_{\lambda\mu}-G_{\alpha\beta}G_{\lambda\mu},$$

il suffit donc de trouver un vecteur l_α vérifiant

$$\left\{\begin{array}{l}\underset{\alpha\beta\gamma}{\mathbf{S}} l_\alpha F_{\beta\gamma}=0,\\ l^\alpha F_{\alpha\beta}=0.\end{array}\right.$$

et

$$\left\{\begin{array}{l}\underset{\alpha\beta\gamma}{\mathbf{S}} l_\alpha G_{\beta\lambda}=0,\\ l^\alpha G_{\alpha\beta}=0;\end{array}\right.$$

$F_{\alpha\beta}$ étant une forme singulière, il existe un vecteur l_α satisfaisant le premier groupe de relations. Le second système est alors une conséquence de la relation $^*F=-G$ qui se déduit de $^*\mathcal{F}=i\mathcal{F}$.

Rappelons que le vecteur $\vec{l}$ est colinéaire au vecteur courant $\vec{J}_+$ associé à ψ_+.

c. L'opérateur différentiel P sur les 4-spineurs est défini par

$$P\Theta = \gamma^\alpha \nabla_\alpha \Theta$$

ou, en explicitant les indices,

$$(P\Theta)^a{}_b{}^c{}_d = \gamma^{\alpha a}{}_m \nabla_\alpha \Theta^m{}_b{}^c{}_d.$$

Supposons Θ de la forme

$$\Phi \otimes \Phi = \frac{1}{4} \gamma^\rho \gamma^\sigma \otimes \gamma^\lambda \gamma^\mu \mathcal{H}_{\rho\sigma,\lambda\mu}$$

et évaluons PΘ, il vient

$$P\Theta = \frac{1}{4} \gamma^\alpha \gamma^\rho \gamma^\sigma \otimes \gamma^\lambda \gamma^\mu \nabla_\alpha \mathcal{H}_{\rho\sigma,\lambda\mu}.$$

Distinguons les termes où l'indice α ne prend pas les valeurs ρ ou σ de ceux où il prend l'une de ces valeurs et introduisons le tenseur d'antisymétrisation de Kronecker, on a

$$P\Theta = \frac{1}{24} \gamma^{\tau_0} \gamma^{\tau_1} \gamma^{\tau_2} \otimes \gamma^\lambda \gamma^\mu (\varepsilon^{\alpha}_{\tau_0}{}^{\rho}_{\tau_1}{}^{\sigma}_{\tau_2} \nabla_\alpha \mathcal{H}_{\rho\sigma,\lambda\mu}) - \frac{1}{2} \gamma^\sigma \otimes \gamma^\lambda \gamma^\mu \nabla_\rho \mathcal{H}^\rho{}_{\sigma,\lambda\mu}.$$

Nous astreindrons Θ à satisfaire l'*équation de champ* $P\Theta = 0$. Le tenseur $\mathcal{H}$ associé au spineur Θ satisfait alors les équations

$$\begin{cases} \varepsilon^{\alpha}_{\tau_0}{}^{\rho}_{\tau_1}{}^{\sigma}_{\tau_2} \nabla_\alpha \mathcal{H}_{\rho\sigma,\lambda\mu} = 0, \\ \nabla_\rho \mathcal{H}^\rho{}_{\sigma,\lambda\mu} = 0. \end{cases}$$

Le tenseur réel H satisfait évidemment les mêmes équations.

A partir d'une 2-forme complexe $\mathcal{F}$ décrivant un champ électromagnétique pur singulier, et de son 2-spineur associé, nous avons construit, par une méthode de fusion, un champ de 4-spineurs Θ et la double 2-forme complexe $\mathcal{H}$ associée. L'étude algébrique et différentielle de $\mathcal{H}$ et de sa partie réelle en particulier, a permis de l'identifier à un champ gravitationnel pur ou champ de spin 2.

On peut envisager également le résultat de la fusion du spineur $\Phi = \psi_+ \otimes \bar{\mathcal{C}} \bar{\psi}_+$ correspondant à un photon droit par le spineur $\Phi' = \mathcal{C} \psi_+ \otimes \bar{\psi}_+$ associé à un photon gauche. Les résultats concernant le champ $\mathcal{H}$ sont assez sensiblement altérés mais la partie réelle possède les propriétés (P_1), (P_2), (P_3) et (P_5) qui permettent de l'identifier à un champ gravitationnel.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) F. Moret-Bailly, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6542.

(2) A. Lichnerowicz, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 893.

(3) A. Lichnerowicz, *Propagateurs et commutateurs en relativité générale*, I. H. E. S., 1961, p. 47.

(*Faculté des Sciences, 2, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

ACOUSTIQUE. — *Mesures sur la dispersion des ondes de Love en vue de leur application à la compression d'impulsion.* Note (*) de MM. **Pierre Tournois**, **Henri Jouffroy** et **Michel Dubois**, présentée par M. Maurice Ponte.

A la suite d'une Note précédente [1], on a réalisé des structures propageant des ondes de Love à des fréquences comprises entre 2 et 6 MHz. On a vérifié sur ces structures les courbes de dispersion et en particulier la partie linéaire de la courbe du temps de retard de groupe en fonction de la fréquence. La bande de linéarité est supérieure à l'octave et les pertes d'insertion mesurées dans le montage sont de l'ordre de 25 dB.

1. Dans une Note précédente [1], l'un des auteurs signalait l'intérêt théorique que peut présenter l'application des ondes de Love à la compression des impulsions émises par certains radars modernes. Ces impulsions sont longues dans le but de transporter une grande énergie dont dépend la portée du radar, d'autre part elles sont modulées linéai-

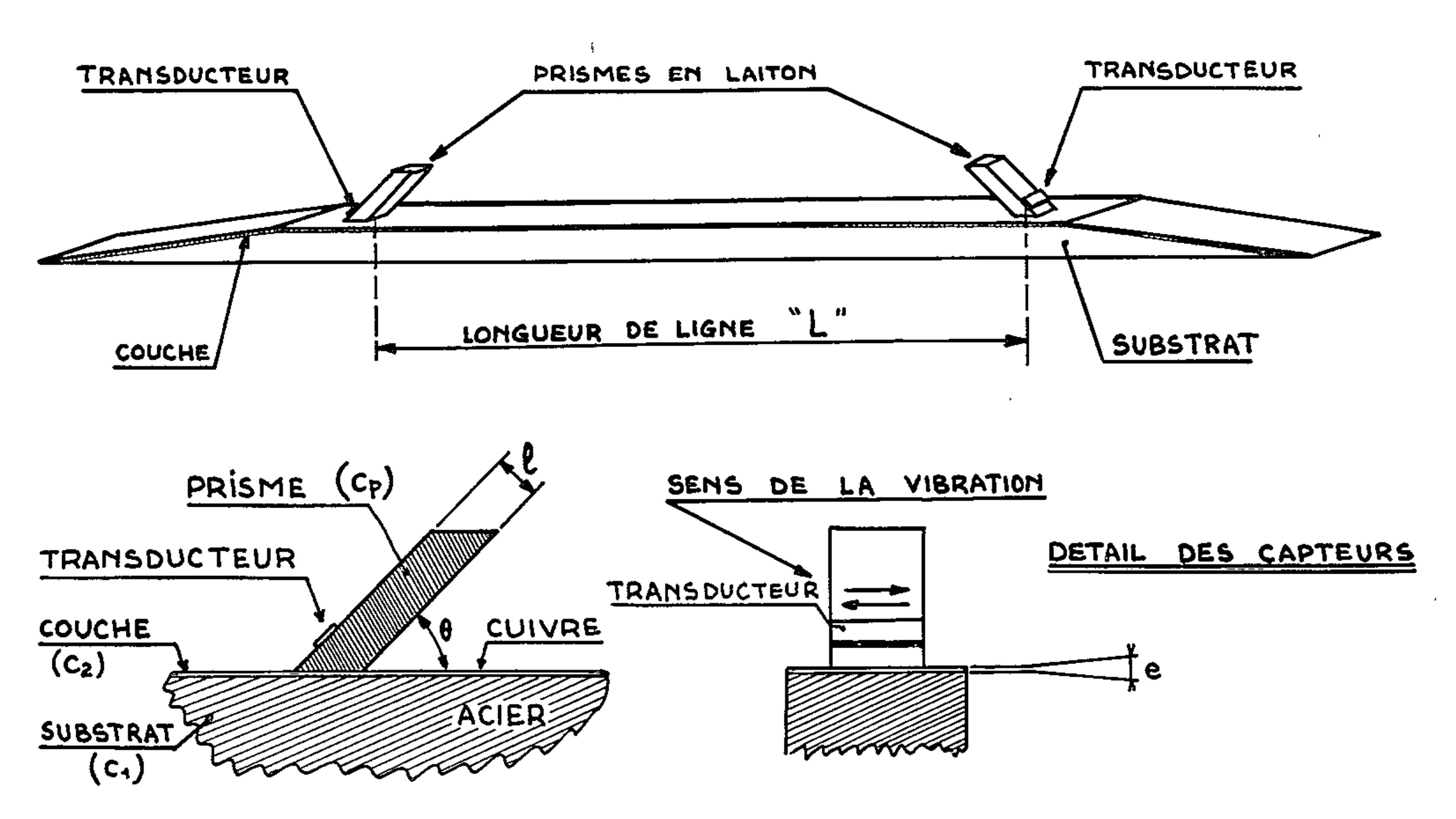


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

rement en fréquence dans le but d'augmenter le spectre de l'impulsion dont dépend la précision en distance du radar. De telles impulsions sont caractérisées par un produit $T\Delta f$ (longueur × bande passante) très largement supérieur à l'unité. C'est dans ce rapport qu'on peut diminuer la puissance crête émise pour atteindre la portée et la précision en distance obtenues par une impulsion classique monochromatique de même énergie. Toutefois cette diminution de puissance n'est possible que si l'impulsion reçue est « focalisée » [2] par un filtre dispersif à la sortie duquel l'impulsion est comprimée dans le rapport $T\Delta f$.

2. Les lignes acoustiques dispersives employées actuellement utilisent la dispersion, dans un ruban, du premier mode longitudinal ([3]). Leurs limitations portent, d'une part sur la fréquence porteuse maximale par l'épaisseur minimale qu'on peut donner au ruban, d'autre part sur la bande de linéarité du temps de retard en fonction de la fréquence liée à ce mode de propagation.

Les ondes de Love qui se propagent dans un dépôt métallique supporté par un substrat de nature différente, ne rencontrent ces limitations que pour des fréquences porteuses beaucoup plus élevées par suite de l'épaisseur

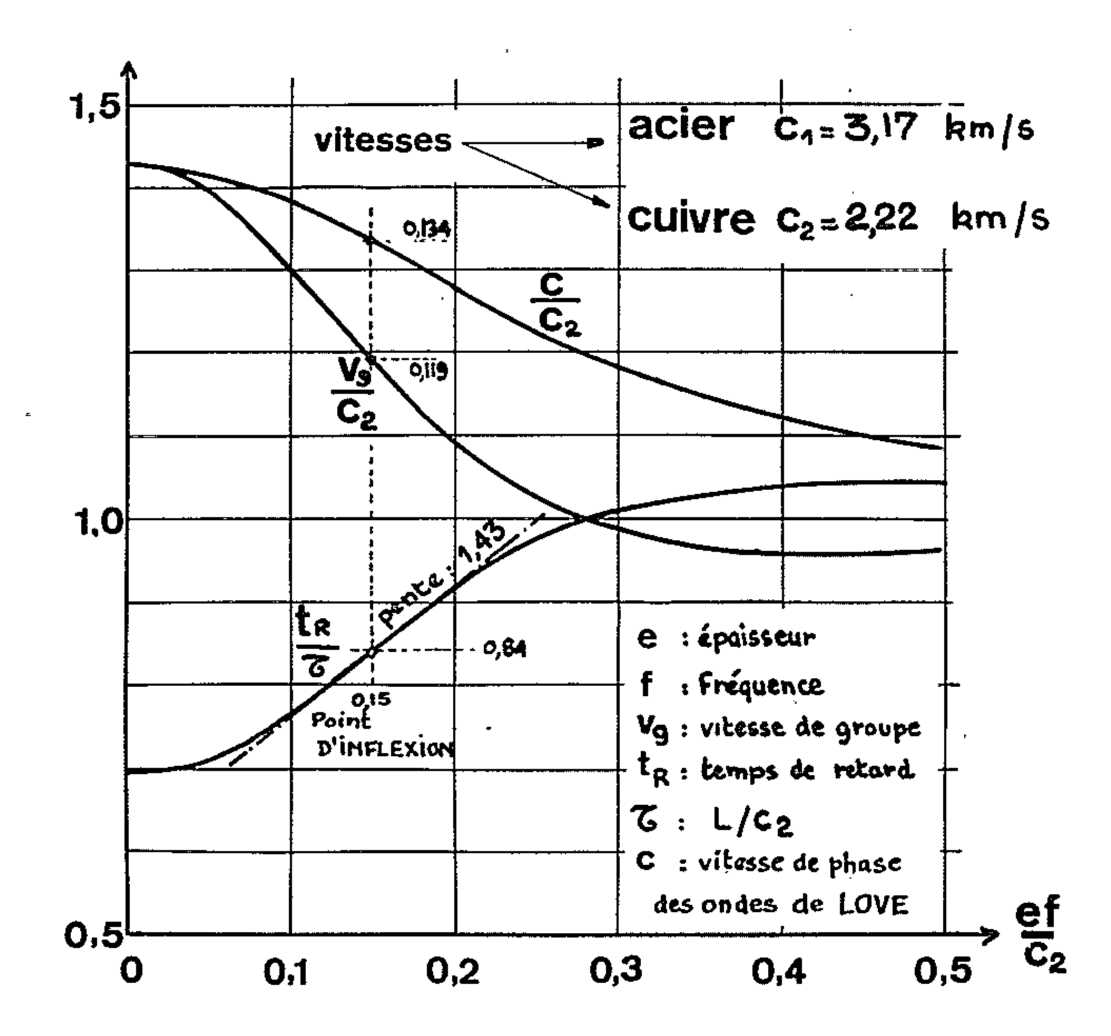


Fig. 2. — Courbes du rapport des vitesses C/C_2, V_g/C_2 et du rapport des temps de retard t_R/τ, en fonction du paramètre ef/C_2 pour le mode d'ordre o d'un dépôt de cuivre sur un substrat d'acier.

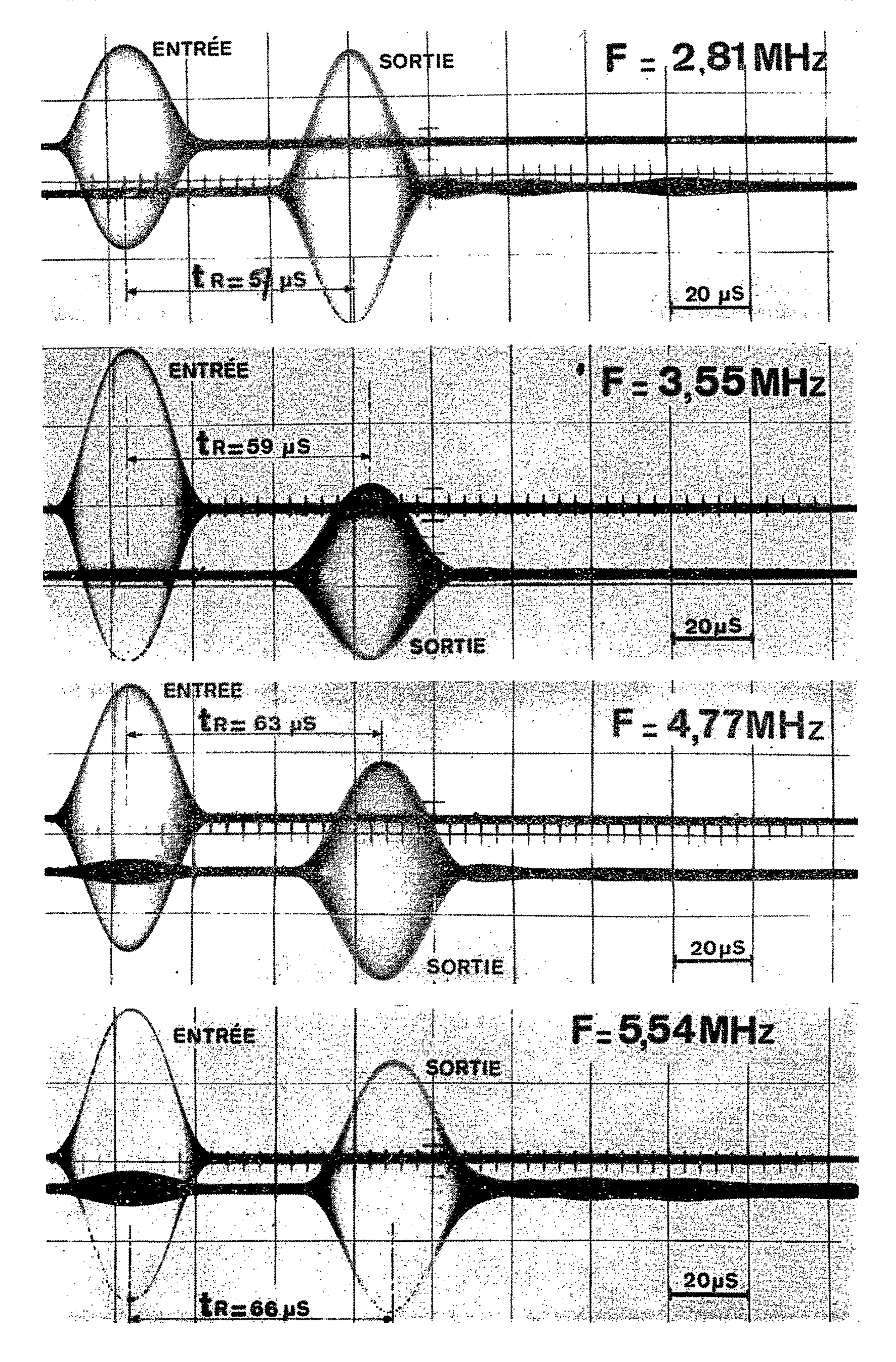
très faible qu'on peut donner au dépôt. De plus, la bande relative de linéarité est plus importante ([1]) (*fig.* 2).

3. Des mesures ont été effectuées à des fréquences comprises entre 2 et 6 MHz sur le montage expérimental de la figure 1.

La couche métallique est constituée d'une épaisseur e de 60 μ de cuivre électrolytique, la base est en acier doux. Les variations d'épaisseur de la couche sur toute la longueur de la structure n'excèdent pas 1 μ. Les ondes de Love, de type SH, sont excitées à l'aide du montage classique destiné à créer des ondes de surface ([4]) : un transducteur piézoélectrique polarisé

Explication de la Planche.

Impulsions émises et impulsions reçues
après propagation en ondes de Love dans la structure de la figure 1.


ENTRÉE
SORTIE
F = 2,81 MHz
tR= 57 µS
20 µS
ENTRÉE
F = 3,55 MHz
tR= 59 µS
SORTIE
20µS
ENTRÉE
tR= 63 µS
F = 4,77MHz
SORTIE
20µS
ENTRÉE
F= 5,54MHz
SORTIE
20µS
tR= 66 µS

transversalement, dont l'épaisseur est de 22/100 de millimètre, excite la couche par l'intermédiaire d'un prisme de laiton dans lequel se propagent des ondes transversales à la vitesse de phase $C_p = 2,11$ km/s. Ces ondes transversales attaquent la couche sous un angle θ de 45° qui satisfait à la relation de Descartes : $\sin \theta = C_p/C$, C est la vitesse de phase moyenne des ondes de Love qu'on cherche à créer. Le mécanisme de réception est identique. La distance qui sépare le prisme d'émission du prisme de réception est de 166 mm.

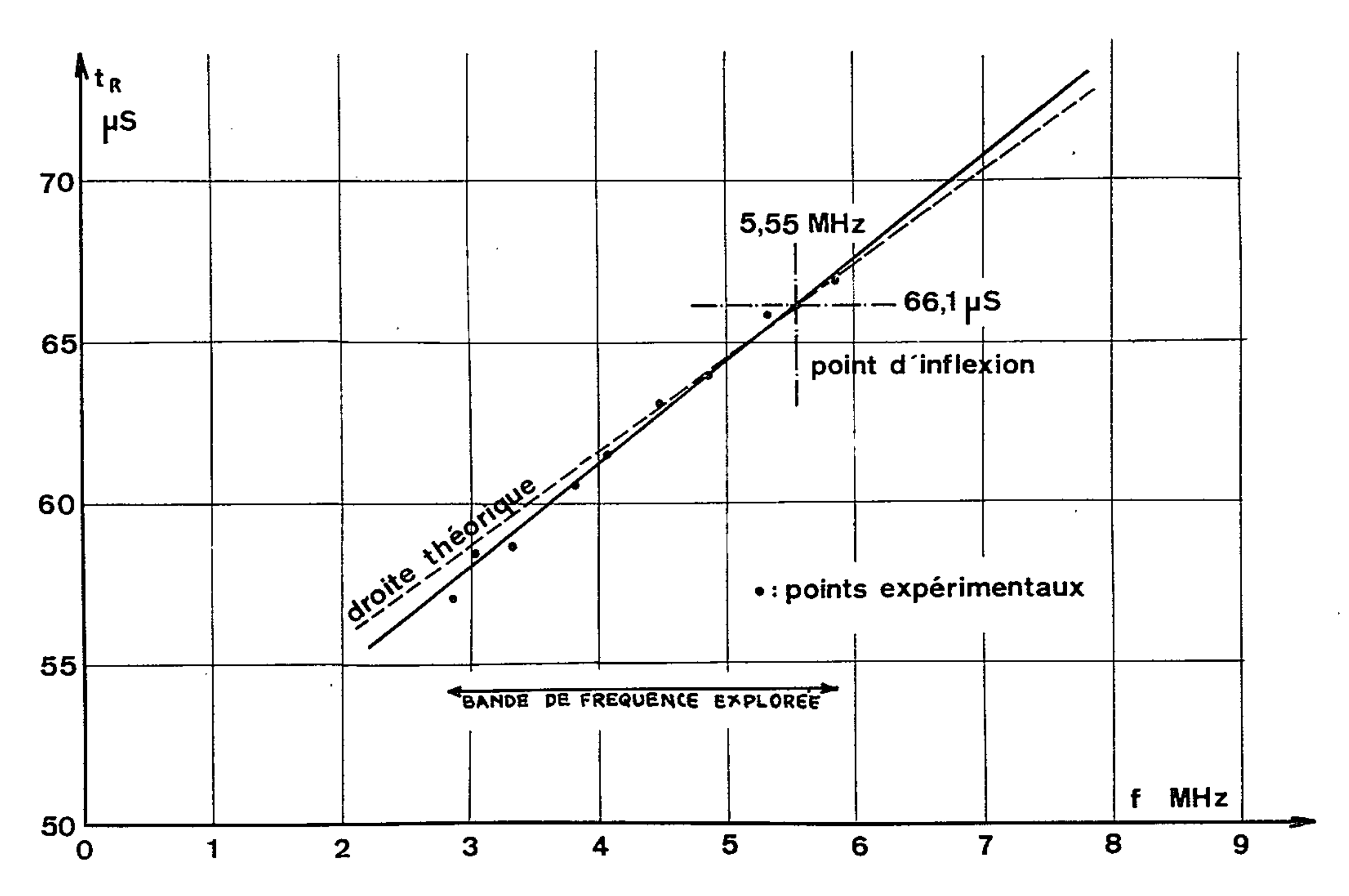


Fig. 3. — Résultats des mesures de temps de retard.

Le temps de retard de groupe est mesuré par la méthode de « superposition d'enveloppes » ([5]) à l'aide d'une impulsion gaussienne de 35 μs de longueur. Le spectre de cette impulsion est suffisamment étroit pour qu'elle ne se déforme pas dans la propagation. La précision relative de mesure du temps de retard est de 1.10^{-3}, la précision relative de lecture de la fréquence est de 1.10^{-4}.

4. Afin de comparer les résultats obtenus aux courbes de dispersion théoriques ([1]), la figure 2 reproduit les variations calculées des vitesses de phase C et de groupe V_g des ondes de Love ainsi que celles du temps de retard t_R en fonction du paramètre ef/C_2 pour le mode d'ordre o.

Les résultats des mesures de temps de retard effectuées sur le montage décrit ci-dessus sont consignés dans le tableau suivant et sur la figure 3.

Fréquences (MHz)......	2,853	3,032	3,324	3,808	4,062	4,475	4,86	5,327	5,553	5,861
Temps de retard (μs)...	57,15	58,44	58,63	60,56	61,56	63,17	63,97	65,84	66,17	66,89

Sur la figure 3, on a également tracé la droite idéale passant par le point d'inflexion théorique et de pente égale à la pente calculée en ce point d'inflexion.

La fréquence au point d'inflexion théorique est donnée par

$$f_0 = 0{,}15\, C_2/e = 5{,}55\ \text{MHz},$$

le temps de retard en ce point est donné par $t_{R_0} = 0{,}84\ L/C_2 + 2l/C_p = 66{,}1\ \mu s$ et la pente est égale à $\delta t_R/\delta f = 1{,}43\ eL/C_2^2 = 2{,}9\ \mu s/\text{MHz}$.

On peut constater un léger écart entre la pente calculée (2,9 µs/MHz) et la pente mesurée (3,15 µs/MHz). Cet écart provient sans doute des valeurs des vitesses de phase C_1 et C_2 introduites dans le calcul.

Les photographies de la planche I montrent, en fonction de la fréquence, les impulsions de 35 µs émises et les impulsions reçues après propagation en ondes de Love dans la structure.

Les pertes d'insertion sont de 25 à 30 dB suivant la fréquence.

5. La bande de fréquence couverte par les transducteurs piézoélectriques n'était pas suffisante pour explorer toute la partie linéaire de la courbe du temps de retard, ainsi que le prouvent les coordonnées du point d'inflexion sur la figure 3.

La bande de linéarité mesurée est déjà supérieure à l'octave.

Dans de prochaines expériences, le dépôt métallique sera moins épais et les fréquences explorées plus élevées dans le but d'atteindre des bandes de linéarité de l'ordre de 30 à 50 MHz.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) P. Tournois, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2081.

(2) P. Tournois, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3839; *Ann. Radioélectr.*, 19, n° 78, octobre 1964, p. 267.

(3) T. R. Meeker, *I. R. E. Trans. on U. E.*, U. E-7, 1960, p. 53; A. H. Fitch, *I. R. E. International Convention Record*, 1960, Pt 6, p. 284; A. H. Fitch, *J. A. S. A.*, 35, n° 5, mai 1963, p. 709.

(4) J. et H. Krautkramer, *Werkstoffprüfung mit Ultraschall*, Springer Verlag, Berlin, 1961, p. 238; C. F. Brockelsby et coll., *Ultrasonic Delay Lines*, London Iliffe Books Ltd., 1963, p. 167.

(5) E. Howard Young Jr, *I. R. E. Trans. on U. E.*, U. E-9, 1962, p. 13.

(*Département d'Électro-Acoustique de la C. S. F., chemin des Travails, Cagnes-sur-Mer, Alpes-Maritimes* et *Centre de Recherches physicochimiques de la C. S. F., rue Fernand-Holweck, Dijon, Côte-d'Or.*)

MAGNÉTISME. — *Étude expérimentale directe de la pénétration de l'induction magnétique à l'intérieur d'un supraconducteur dur entre* H_{c_1} *et* H_{c_2}. *Application à la détermination des forces d'ancrage des vortex.* Note (*) de Mlle **Muriel de Botton** et M. **Pierre Merenda**, présentée par M. René Lucas.

De récents travaux théoriques [(1) à (5)] ont montré comment il était possible de calculer les forces d'ancrage des vortex à partir de la répartition de l'induction magnétique à l'intérieur d'un échantillon de supraconducteur dur.

D'autre part, une étude expérimentale a été menée par De Sorbo (6). Cependant, il semble qu'il n'en ait pas tiré de résultat quantitatif précis. De plus, la géométrie qu'il avait adoptée s'éloignait beaucoup du cas idéal de l'échantillon infiniment long. (Il s'agissait d'un disque cylindrique dont l'axe était perpendiculaire au champ magnétique appliqué.) Il faut signaler aussi les expériences de Kim sur des cylindres creux.

Nous avons étudié la répartition de l'induction à l'intérieur d'un échantillon allongé dans le sens du champ magnétique appliqué; les mesures ont été effectuées en déplaçant une sonde dans une fente étroite pratiquée dans l'échantillon.

Les échantillons étudiés sont des barreaux parallélépipédiques d'alliage de niobium-zirconium mesurant $40 \times 10 \times 3$ mm; une section rectangulaire a été adoptée afin que le brin utile de la sonde ne coupe que des lignes de même induction. La fente était aussi étroite que possible : elle mesurait 3/10 de millimètre, soit 0,75 % de la longueur totale (*fig.* 1). La sonde est constituée par un brin de fil de bismuth magnétorésistant dont la partie utile mesure 5/10 de millimètre de long sur 1/10 de millimètre de diamètre; le fil de bismuth est protégé par deux lames de mica. Cette sonde est déplacée selon un axe Ox perpendiculaire au champ extérieur (axe $z'z$) (*fig.* 2).

Nous avons effectué des mesures sur deux échantillons : l'un à 17 % de zirconium et l'autre à 26 % de zirconium. De plus, nous avons opéré aux températures de 4,2 et 2,9°K. Nous avons refroidi l'échantillon et une fois l'équilibre atteint, nous avons appliqué le champ magnétique. Nous donnons les résultats pour trois séries de mesures.

Cas de l'échantillon à 17 % de zirconium à la température de 4,2°K (*fig.* 3). — Partant d'un champ nul, nous avons augmenté progressivement le champ :

courbe 1 pour un champ extérieur de 2 000 Oe,
» 2 » » » 4 000 »

Ayant atteint 4 000 Oe, nous avons opéré à champ décroissant :

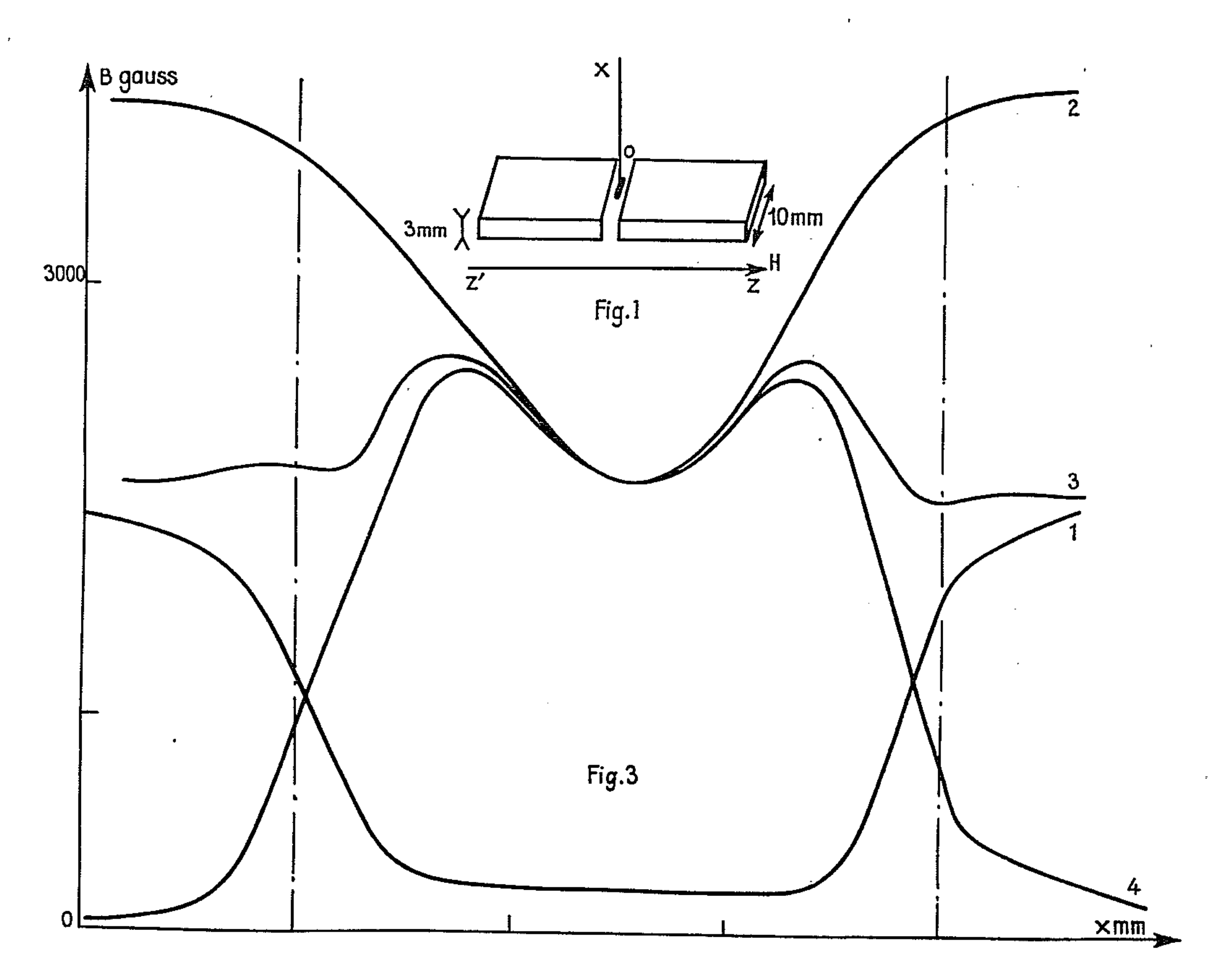
courbe 3 pour un champ extérieur de 2 150 Oe,
» 4 » » » nul.

Pour obtenir une valeur nulle de l'induction au centre de l'échantillon, il faut appliquer un champ extérieur négatif (— 3 000 Oe).

Cas de l'échantillon à 26 % de zirconium à la température de 4,2°K (*fig.* 4). — Suivant le même mode opératoire, nous obtenons :

à champ croissant :

courbe 1 pour un champ extérieur de 1 150 Oe,
» 2 » » » 1 900 »
» 3 » » » 4 050 »



à champ décroissant :

courbe 4 pour un champ extérieur de 2 700 Oe,
» 5 » » » 1 900 »
» 6 » » » nul.

Cet échantillon apparaît moins dur que le précédent; en effet, les fronts sont moins raides et l'irréversibilité moins prononcée.

Cas de l'échantillon à 26 % de zirconium à la température de 2,9° K (*fig.* 5). — Selon le même mode opératoire, nous obtenons :

à champ croissant :

courbe 1 pour un champ extérieur de 1 200 Oe,
» 2 » » » 4 070 »

à champ décroissant :

courbe 3 pour un champ extérieur de 2 650 Oe,

» 4 » » » nul.

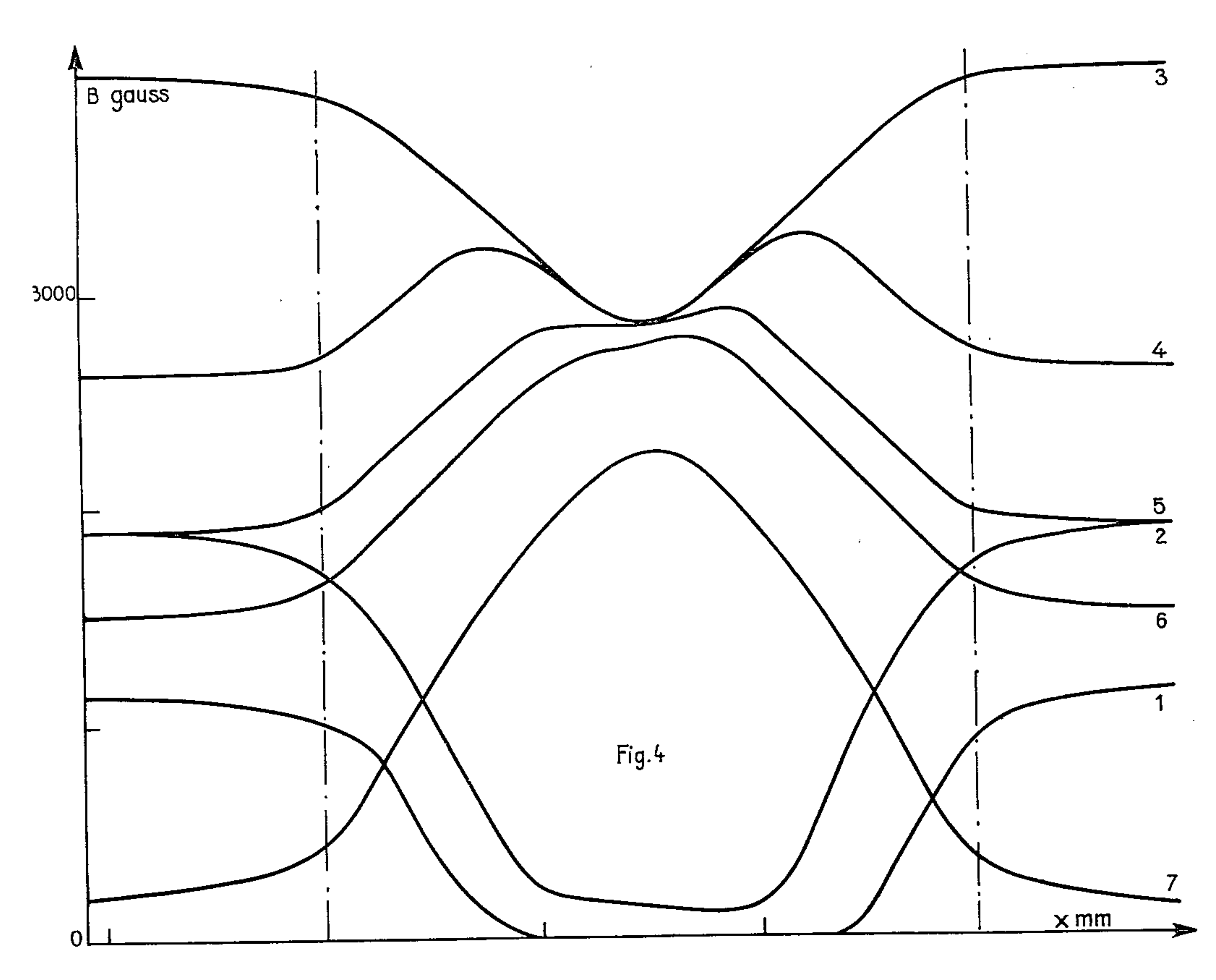
Pour déterminer à partir de ces courbes les forces d'ancrage des vortex, MM. Friedel, de Gennes et Matricon ([4]) ont proposé une formule qui prend la forme

$$F = -\frac{1}{4\pi} B \frac{dH(B)}{dx} \qquad (a)$$

si on l'exprime par unité de volume, ou

$$F = -\frac{\Phi_0}{4\pi} \frac{dH(B)}{dx} \qquad (b)$$

exprimée par vortex et par unité de longueur de vortex.

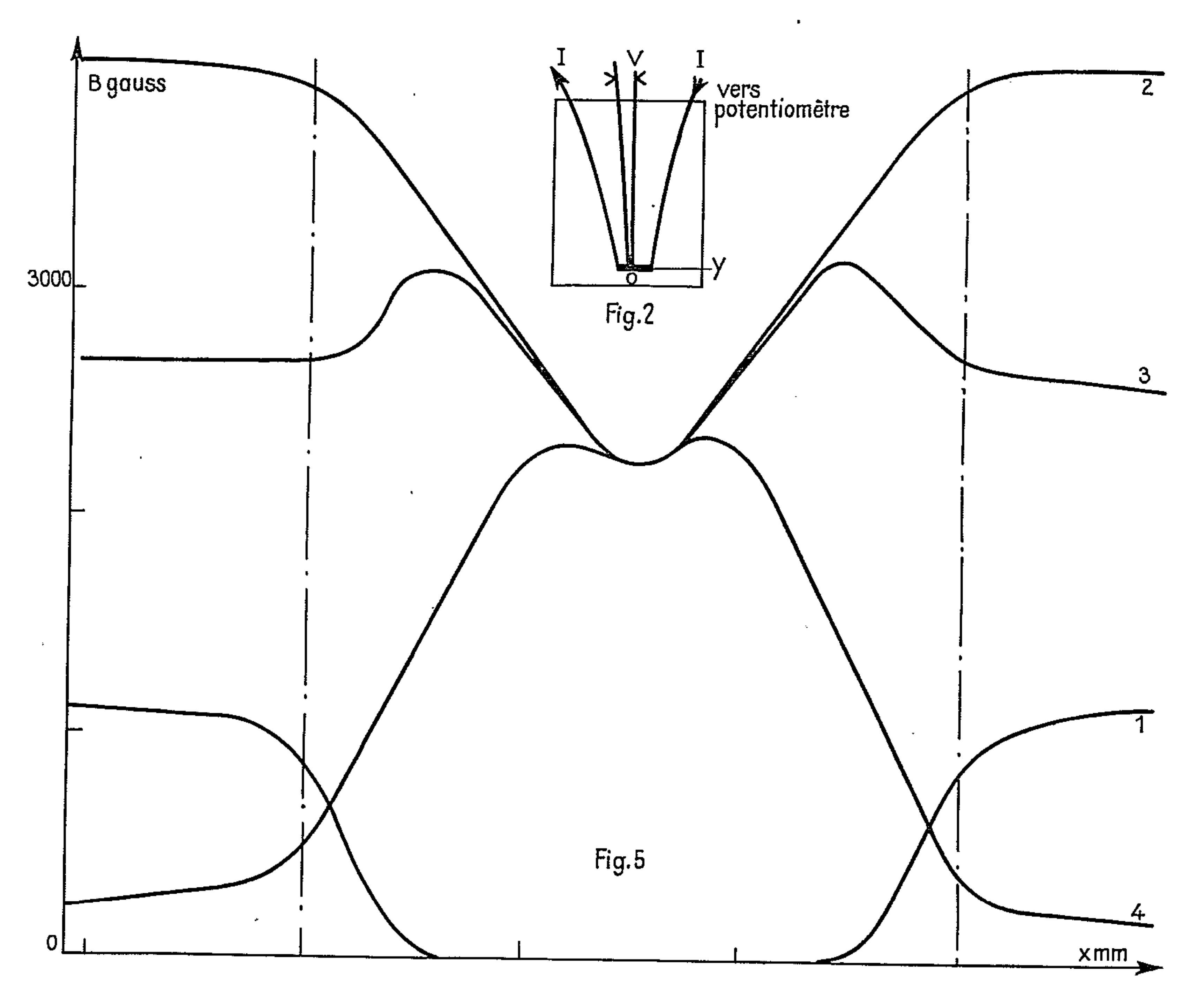


Ne possédant pas la courbe d'équilibre H(B) pour nos échantillons, nous avons utilisé l'approximation valable aux champs $H \gg H_{c_1}$, soit $dB/dx = dH/dx$. A ce moment-là, (*a*) devient (*a'*) et (*b*) devient (*b'*) :

$$F = -\frac{1}{4\pi} B \frac{dB}{dx}, \qquad (a')$$

$$F = -\frac{\Phi_0}{4\pi} \frac{dB}{dx}. \qquad (b')$$

D'après les courbes, dans les régions de fronts dB/dx est constant. Pour ces domaines, la force agissant sur un vortex serait donc constante par unité de longueur et la force par unité de volume proportionnelle à l'induction au point considéré. Ces forces augmentent à plus basse température.



Ces résultats ne permettent pas encore de tirer des conclusions définitives. Il serait intéressant de pouvoir se rapprocher du champ H_{c_2}.

Les travaux ont été effectués au laboratoire d'Électricité générale de l'École Supérieure de Physique et Chimie.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) Campbell, Evetts et Dew-Hugues, *Behaviour of type II superconductors*, Cambridge.
(2) C. P. Bean, *General Electric Report* 64 RL-3553 M, janvier 1964.
(3) C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.*, 8, n° 6, 1962.
(4) J. Friedel, P. G. de Gennes et J. Matricon, *Appl. Phys. Lett.*, 2, 1963, p. 199.
(5) J. D. Livingston, *General Electric Report* 64 RL-3810 M, octobre 1964.
(6) W. De Sorbo, *General Electric Report* 64 RL-3812 M, novembre 1964.

(*École Supérieure de Physique et Chimie,*
10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *L'hypothèse adiabatique dans la théorie quasi linéaire des plasmas.* Note (*) de M. **Gerhard Diener**, présentée par M. Louis de Broglie.

On généralise l'hypothèse adiabatique de Bogolioubov pour un plasma inhomogène et l'on montre l'équivalence avec la méthode à plusieurs échelles de temps utilisée par Frieman et Rutherford ([3]).

Dans deux Notes antérieures [([1]), ([2])], nous avons proposé une généralisation de l'hypothèse de Bogolioubov pour un plasma homogène faiblement instable ou stable. Dans la présente Note, nous appliquerons cette méthode à un plasma inhomogène et montrerons l'accord total avec le traitement à plusieurs échelles de temps de Frieman et Rutherford ([3]).

L'équation de Vlasov non linéarisée s'écrit, dans la notation de ([3]),

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v\cdot\frac{\partial f}{\partial r} - \frac{\partial \psi}{\partial r}\cdot\frac{\partial f}{\partial v} = 0. \tag{1}$$

On a pour la transformée de Fourier de la partie inhomogène de f

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} + \mathrm{T} f_k - \sum_l i(k-l)\,\psi_{k-l}\frac{\partial f_l}{\partial v} = 0, \qquad \mathrm{T} f_k = ik.vf_k - ik\psi_k\cdot\frac{df_0}{dv} \tag{1 a}$$

et pour la partie homogène f_0

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = -\sum_k ik\psi_{-k}\cdot\frac{\partial f_k}{\partial v}. \tag{1 b}$$

Les inhomogénéités sont supposées petites $f_k \sim \lambda \ll 1$. La théorie linéarisée prévoit des oscillations de vecteur d'onde k et de fréquence $\omega_k - i\gamma_k$. Supposons qu'une partie au moins de ces oscillations soit faiblement amortie ou amplifiée, $\gamma_k/\omega_k \sim \lambda^2$. Décomposons f_0 en $f_0 = f_0^0 + \lambda^2\varphi$, où f_0^0 donne lieu à des fréquences réelles ω_k. Pour T nous avons une décomposition correspondante $\mathrm{T} = \mathrm{T}_0 + \lambda^2\mathrm{T}'$. En développant f_k suivant λ et en utilisant l'opérateur R_k introduit dans ([1]), nous définissons les amplitudes des oscillations par

$$\mathrm{V}_k = \mathrm{R}_k f_k^1. \tag{2}$$

Après le développement de

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = \mathrm{A}, \qquad \frac{\partial \mathrm{V}_k}{\partial t} = \mathrm{B}_k \tag{3}$$

et avec l'hypothèse adiabatique

$$\frac{\partial}{\partial t} \to \varpi = \int dv\,\mathrm{A}(v)\frac{\delta}{\delta f_0(v)} + \int dk\,\mathrm{B}_k\frac{\delta}{\delta \mathrm{V}_k}, \tag{4}$$

on trouve le système d'équations suivant :

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned} &\varpi_{i'} f_k^{i-i'} + \mathrm{T}_0 f_k^i + \mathrm{T}' f_k^{i-2} - \sum i(k-l)\,\psi_{k-l}^{i'}\cdot\frac{\partial f_l^{i-i'}}{\partial v} = 0,\\ &\mathrm{A}_i = -\sum_k ik\psi_{-k}^{i'}\cdot\frac{\partial f^{i-i'}}{\partial v},\\ &\mathrm{B}_k^i = -\sum_{i'<i} \varpi_{i'}\mathrm{R}_k f_k^{i-i'+1} + (\varpi_{i'}\mathrm{R})\, f_k^{i-i'+1} - i\omega_k \mathrm{R}_k f_k^{i+1}\\ &\qquad - \mathrm{R}_k\mathrm{T}' f_k^{i-1} + \sum_l i(k-l)\,\psi_{k-l}^{i'}\cdot\mathrm{R}_k\,\frac{\partial f_l^{i-i'+1}}{\partial v}. \end{aligned}\right.$$

Les sommes sur i' ne sont pas indiquées. Nous pouvons encore choisir librement $\mathrm{R}_k f_k^i\,(i>1)$, car chaque choix est compatible avec les équations et seul $\mathrm{R}_k f_k$ a un sens physique. Nous utiliserons cette liberté de choix pour obtenir l'accord complet avec ([3]).

L'étude successive des divers ordres de (5) nous donne

$$(6)\quad \left\{\begin{aligned} &\mathrm{A}_0 = 0, \qquad \mathrm{B}_k^0 = -i\omega_k \mathrm{V}_k, \qquad f_k^1 = \frac{ik\Phi(k)}{i(k.v-\omega_k)+\delta}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial v}\mathrm{V}_k,\\ &\psi_k^1 = \Phi(k)\,\mathrm{V}_k, \qquad \Phi(k) = \frac{4\pi ne^2}{mk^2}, \qquad \delta = +0,\\ &\mathrm{A}_1 = 0, \qquad \mathrm{A}_2 = -\sum ik\psi_{-k}^1\cdot\frac{\partial f_k^1}{\partial v}. \end{aligned}\right.$$

Si nous choisissons $\mathrm{R}_k f_k^2$ de telle manière que B_1 disparaisse, nous obtenons dans l'ordre suivant :

$$(7)\quad \left\{\begin{aligned} &\mathrm{B}_1 = 0, \qquad (\varpi_0 + \mathrm{T}_0)\, f_k^2 = \sum i(k-l)\,\psi_{k-l}^1\cdot\frac{\partial f_l^1}{\partial v},\\ &\mathrm{A}_2 = -\sum ik\cdot\left(\psi_{-k}^2\frac{\partial f_k^1}{\partial v} + \psi_{-k}^1\frac{\partial f_k^2}{\partial v}\right). \end{aligned}\right.$$

Tous ces résultats sont identiques à ceux de ([2]). Dans le troisième ordre, on obtient

$$(8)\quad \left\{\begin{aligned} &\mathrm{A}_3 = -\sum ik\cdot\left(\psi_{-k}^3\frac{\partial f_k^1}{\partial v} + \psi_{-k}^2\frac{\partial f_k^2}{\partial v} + \psi_{-k}^1\frac{\partial f_k^3}{\partial v}\right),\\ &(\varpi_0 + \mathrm{T}^0)\, f_k^3 = -\varpi_2 f_k^1 - \mathrm{T}' f_k^1 + \sum i(k-l)\cdot\left(\psi_{k-l}^2\frac{\partial f_l^1}{dv} + \psi_{k-l}^1\frac{\partial f_l^2}{\partial v}\right),\\ &\mathrm{B}_k^2 = -\varpi_0\mathrm{R}_k f_k^3 - i\omega_k\mathrm{R}_k f_k^3 - \mathrm{R}_k\mathrm{T}' f_k^1\\ &\qquad + \sum_l \mathrm{R}_k i(k-l)\left(\psi_{k-l}^2\frac{\partial f_l^1}{dv} + \psi_{k-l}^2\frac{\partial f_k^2}{dv}\right) + (\varpi_2\mathrm{R})\, f_k^1. \end{aligned}\right.$$

Le dernier terme de B_k^2 disparaît comme dans ([2]). Le troisième terme décrit l'amortissement ou l'amplification de Landau $\gamma_k \mathrm{V}_k$ [*cf.* ([2])]. Le quatrième terme contient des contributions oscillant avec ω_k, comme V_k, et d'autres contributions vibrant avec $\omega_{k-l} + \omega_l$. Or celles-ci peuvent être exactement compensées par les deux premiers termes, pour $\omega_{k-l} + \omega_l \neq \omega_k$,

en choisissant $R_k f_k^2$ d'une façon appropriée. Ce qui reste du quatrième terme, correspond à des chocs entre deux ondes V_k et V_l. Ainsi l'accord avec ([3]) se vérifie à nouveau. Notons que Frieman et Rutherford négligent au cours de leurs calculs ultérieurs les contributions de f_k^2 dans A_3 oscillant avec $\omega_{k-l} + \omega_l$.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

([1]) G. Diener, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1204.
([2]) G. Diener, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1473.
([3]) E. Frieman et P. Rutherford, *Ann. Phys.*, 28, 1964, p. 134.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

OPTIQUE PHYSIQUE. — *Vecteur de Poynting d'une onde électromagnétique plane, après diffraction par un demi-plan parfaitement réfléchissant parallèle au plan de l'onde.* Note (*) de M. **Jean Ricard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le demi-plan est représenté par $x = 0$, $y \leq 0$ en axes rectangulaires. Suivant les résultats de S. O. Rice et P. Poincelot ([1]), pour une onde incidente polarisée rectilignement dont le champ électrique $E_z = e^{-i(kx-\omega t)}$ avec $k = \omega\sqrt{\varepsilon\mu} = 2\pi/\lambda$ est parallèle à Oz, on obtient après diffraction un champ électrique parallèle à Oz et un champ magnétique perpendiculaire à Oz, donnés en omettant le facteur $e^{i\omega t}$, par

$$(1)\quad E_z = \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}}[U_1(r,\varphi) - U_2(r,\varphi)],\qquad H_r = \frac{i}{kr}\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\frac{\partial E_z}{\partial\varphi},\qquad H_\varphi = -\frac{i}{k}\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\frac{\partial E_z}{\partial r},$$

en coordonnées cylindriques r, φ, z (*fig.* 1) avec

$$T_1 = \sqrt{2kr}\sin\frac{\varphi}{2},\qquad T_2 = \sqrt{2kr}\cos\frac{\varphi}{2},$$
$$U_1 = I_1\exp(-ikr\cos\varphi),\qquad U_2 = I_2\exp(ikr\cos\varphi),$$
$$I_1 = \int_{-\infty}^{T_1} e^{-it^2}dt,\qquad I_2 = \int_{T_2}^{\infty} e^{-it^2}dt.$$

Pour un champ magnétique incident parallèle à Oz, de même expression que E_z, on a

$$(2)\quad H_z = \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}}[U_1(r,\varphi) + U_2(r,\varphi)],\qquad E_r = -\frac{i}{kr}\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}\frac{\partial H_z}{\partial\varphi},\qquad E_\varphi = \frac{i}{k}\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}\frac{\partial H_z}{\partial r}.$$

On se propose de calculer le vecteur de Poynting suivant :

$$(3)\qquad \vec{S} = \frac{1}{4}(\vec{E}^* \wedge \vec{H} + \vec{E} \wedge \vec{H}^*),$$

en considérant d'abord (cas I) une onde incidente polarisée circulairement. L'onde diffractée est alors la superposition de l'onde (1) et de l'onde (2)

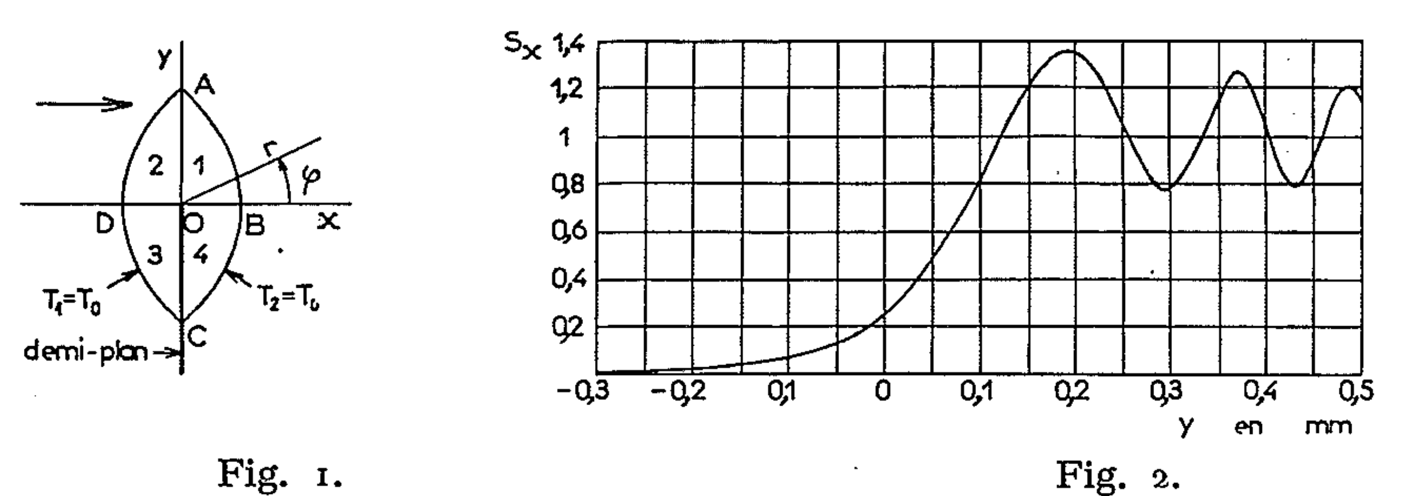


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 2. — S_x pour $x = 0{,}1$ m, $\lambda = 0{,}5\ \mu$, polarisation incidente circulaire.

dont la phase est décalée de $+\pi/2$ (polarisation incidente circulaire gauche) ou $-\pi/2$ (p. i. c. droite), et dont l'amplitude est multipliée

par $\sqrt{\varepsilon/\mu}$, ce qui donne

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} &E_z = U_1 - U_2, \\ &E_r = \pm i(U_1 - U_2)\sin\varphi \pm \frac{e^{-ikr}}{\sqrt{2kr}}\left(\sin\frac{\varphi}{2} + \cos\frac{\varphi}{2}\right) \\ &E_\varphi = \pm i(U_1 - U_2)\cos\varphi \pm \frac{e^{-ikr}}{\sqrt{2kr}}\left(\cos\frac{\varphi}{2} - \sin\frac{\varphi}{2}\right) \end{aligned}\right\} \times \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}},$$

$$\left\{\begin{aligned} &H_z = \pm i(U_1 + U_2), \\ &H_r = -(U_1 + U_2)\sin\varphi - \frac{ie^{-ikr}}{\sqrt{2kr}}\left(\sin\frac{\varphi}{2} - \cos\frac{\varphi}{2}\right) \\ &H_\varphi = -(U_1 + U_2)\cos\varphi - \frac{ie^{-ikr}}{\sqrt{2kr}}\left(\cos\frac{\varphi}{2} + \sin\frac{\varphi}{2}\right) \end{aligned}\right\} \times \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}.$$

(3) représente aussi le rapport du vecteur de Poynting à celui de l'onde incidente en omettant le facteur $\sqrt{\varepsilon/\mu}$, ce qu'on fera dans la suite. Il en résulte les expressions suivantes des projections de $\vec{S}$, en posant

$$M_1 = U_1 \exp(ikr) + \text{conj.} = I_1 \exp(iT_1^2) + \text{conj.}, \qquad M_2 = I_2 \exp(iT_2^2) + \text{conj.},$$
$$N_1 = iI_1 \exp(iT_1^2) + \text{conj.}, \qquad N_2 = iI_2 \exp(iT_2^2) + \text{conj.},$$

$$(5)\quad S_z = \pm \frac{1}{2\pi\sqrt{2kr}}\left(M_2 \sin\frac{\varphi}{2} - M_1\cos\frac{\varphi}{2}\right) = \pm \frac{M_2 T_1 - M_1 T_2}{4\pi kr},$$

$$(6)\quad S_r = \frac{1}{\pi}\left[(I_1 I_1^* - I_2 I_2^*)\cos\varphi + \frac{1}{2\sqrt{2kr}}\left(N_2\cos\frac{\varphi}{2} - N_1\sin\frac{\varphi}{2}\right)\right]$$
$$= \frac{1}{\pi}\left[(I_1 I_1^* - I_2 I_2^*)\cos\varphi + \frac{N_2 T_2 - N_1 T_1}{4kr}\right],$$

$$(7)\quad S_\varphi = -\frac{1}{\pi}\left[(I_1 I_1^* - I_2 I_2^*)\sin\varphi + \frac{1}{2\sqrt{2kr}}\left(N_1\cos\frac{\varphi}{2} + N_2\sin\frac{\varphi}{2}\right)\right]$$
$$= -\frac{1}{\pi}\left[(I_1 I_1^* - I_2 I_2^*)\sin\varphi + \frac{N_1 T_2 + N_2 T_1}{4kr}\right],$$

$$(8)\quad S_x = \frac{1}{\pi}\left[I_1 I_1^* - I_2 I_2^* + \frac{1}{2\sqrt{2kr}}\left(N_1\sin\frac{\varphi}{2} + N_2\cos\frac{\varphi}{2}\right)\right]$$
$$= \frac{1}{\pi}\left[I_1 I_1^* - I_2 I_2^* + \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{4kr}\right],$$

$$(9)\quad S_y = \frac{1}{2\pi\sqrt{2kr}}\left(N_2\sin\frac{\varphi}{2} - N_1\cos\frac{\varphi}{2}\right) = \frac{1}{4\pi kr}(N_2 T_1 - N_1 T_2).$$

On peut expliciter M, N et II^* à partir de $c = \int_0^T \cos t^2\,dt = \sqrt{\pi/2}\,C\left(T\sqrt{2/\pi}\right)$ et de $s = \int_0^T \sin t^2\,dt = \sqrt{\pi/2}\,S\left(T\sqrt{2/\pi}\right)$, C et S étant les intégrales de Fresnel. On obtient en posant

$$M_a = \sqrt{\pi/2}\,(\cos T^2 + \sin T^2), \qquad M_b = 2\,(c\cos T^2 + s\sin T^2),$$
$$N_a = \sqrt{\pi/2}\,(\cos T^2 - \sin T^2), \qquad N_b = 2\,(c\sin T^2 - s\cos T^2),$$

$$(10)\quad \left\{\begin{aligned} &M_1 = M_{a_1} + M_{b_1}, \quad M_2 = M_{a_2} - M_{b_2}, \quad N_1 = N_{a_1} - N_{b_1}, \quad N_2 = N_{a_2} + N_{b_2}, \\ &I_1 I_1^* = \left(\sqrt{\pi/8} + c_1\right)^2 + \left(\sqrt{\pi/8} + s_1\right)^2, \\ &I_2 I_2^* = \left(\sqrt{\pi/8} - c_2\right)^2 + \left(\sqrt{\pi/8} - s_2\right)^2. \end{aligned}\right.$$

De plus, dès que $|T_1|$ ou $|T_2|$, qui sont des nombres sans dimensions, dépassent 3 à 4, on obtient une bonne approximation en assimilant c et s à leurs développements asymptotiques, ce qui donne

$$(11)\quad \left\{\begin{array}{ll} M_1=(2M_{a_1})-A_1/T_1, & M_2=(2M_{a_2})+A_2/T_2,\\ N_1=(2N_{a_1})-B_1/T_1, & N_2=(2N_{a_2})+B_2/T_2,\\ I_1I_1^*=(\pi)-\left(\dfrac{A_1M_{a_1}+B_1N_{a_1}}{T_1}\right)+\dfrac{A_1^2+B_1^2}{(2T_1)^2}, & \\ I_2I_2^*=(\pi)+\left(\dfrac{A_2M_{a_2}+B_2N_{a_2}}{T_2}\right)+\dfrac{A_2^2+B_2^2}{(2T_2)^2}, & \end{array}\right.$$

avec

$$A=\frac{1}{2T^2}-\frac{3.5}{(2T^2)^3}+\frac{3.5.7.9}{(2T^2)^5}-\ldots,\qquad B=1-\frac{3}{(2T^2)^2}+\frac{3.5.7}{(2T^2)^4}-\ldots,$$

et les termes entre parenthèses devant être remplacés par zéro si $T_1<0$ ou si $T_2>0$.

Par exemple, pour une longueur d'onde de 0,5 μ, ce qui correspond à $k=4\pi.10^6\ \mathrm{m}^{-1}$, on obtient au voisinage de l'axe Ox et dans le plan $x=0{,}1$ m les valeurs de S_x, S_y, S_z représentées sur les figures 2 et 3. Dans ces conditions, T_2 est grand $\left(\sqrt{2kr}=1585\right)$ et les termes en M_2 et N_2 sont relativement négligeables. Pour $x\neq 0{,}1$ m, tout en n'étant pas très petit, S ne dépend que de $T_1=\pm\sqrt{k(r-x)}$ et reste le même le long des paraboles $2(T_1^2/k)x=y^2-(T_1^2/k)^2$, tant que T_1 ne change pas de signe.

L'évolution de S_x correspond aux franges de diffraction, et n'appelle pas de commentaires particuliers, mais il est remarquable que S_z, tout en étant petit, n'est pas nul, bien que les champs ne dépendent pas de z. Il résulte d'ailleurs de (1) et (2) écrites en coordonnées x, y, que

$$\begin{aligned} 2k\pi S_x &= i(U_1^*\partial_x U_1-U_1\partial_x U_1^*+U_2^*\partial_x U_2-U_2\partial_x U_2^*)=2k\pi\,(S_{x_1}+S_{x_2}),\\ 2k\pi S_y &= i(U_1^*\partial_y U_1-U_1\partial_y U_1^*+U_2^*\partial_y U_2-U_2\partial_y U_2^*)=2k\pi\,(S_{y_1}+S_{y_2}),\\ 2k^2\pi S_z &= \pm i[\partial_x U_1^*\partial_y U_1-\partial_x U_1\partial_y U_1^*-(\partial_x U_2^*\partial_y U_2-\partial_x U_2\partial_y U_2^*)] \end{aligned}$$

et par conséquent, ainsi que l'a montré O. Costa de Beauregard [2], que

$$(12)\qquad 2kS_z=\pm[\partial_x S_{y_1}-\partial_y S_{x_1}-(\partial_x S_{y_2}-\partial_y S_{x_2})].$$

S_z et S_y décroissent rapidement dans la zone d'ombre, le terme $-A_1/T_1$ (ou $-B_1/T_1$) subsistant seul dans M_1 (ou N_1), et tendent dans la zone éclairée, à ce terme près, vers des pseudosinusoïdes dont la période varie proportionnellement à $1/T_1$, c'est-à-dire sensiblement à $1/y$, et dont la demi-amplitude est $\cos(\varphi/2)/\sqrt{2\pi kr}$.

Si l'on superpose les deux ondes (1) et (2) sans déphaser (2) (cas II), l'onde incidente est polarisée rectilignement à 45° des axes. S_x et S_y ne sont pas modifiés. (12) n'est plus valable et S_z devient

$$(13)\qquad \begin{aligned} S'_z &= \pm\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\left[\frac{1}{kr}+\frac{1}{\sqrt{2kr}}\left(N_1\sin\frac{\varphi}{2}-N_2\cos\frac{\varphi}{2}\right)\right]\\ &= \pm\frac{1}{2\pi kr}\left[1+\frac{N_1T_1-N_2T_2}{2}\right]=\pm\frac{1}{8\pi kr}\left(\frac{dM_1}{dT_1}-\frac{dM_2}{dT_2}\right). \end{aligned}$$

Près de Ox, $|S'_z|$ est de l'ordre de $|S_z/1000|$, mais l'amplitude de l'oscillation croît suivant le facteur $\sin(\varphi/2)/\sqrt{r}$ jusqu'à $\varphi = 30°$ (*fig.* 4). Une polarisation quelconque de l'onde incidente conduit à une combinaison linéaire de S_z et S'_z.

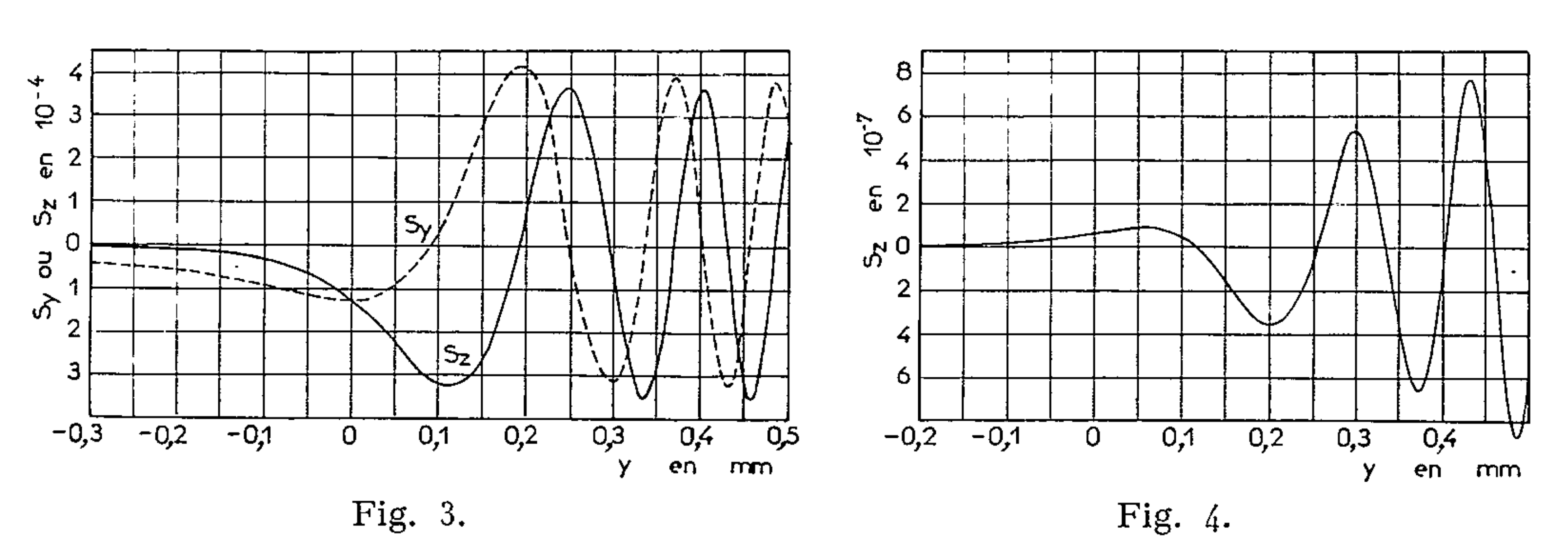


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — S_y et S_z pour $x = 0{,}1$ m, $\lambda = 0{,}5\ \mu$, polarisation incidente circulaire.

Fig. 4. — S_z pour $x = 0{,}1$ m, $\lambda = 0{,}5\ \mu$, polarisation incidente rectiligne à 45°.

Flux d'énergie parallèlement à O*z*. — L'intégration de S_z dans une surface limitée (*fig.* 1) par les deux paraboles ABC $(T_2 = T_0 = \sqrt{ky_0})$ et ADC $(T_1 = T_0)$ avec $y_0 = OA$, donne en prenant comme variables T_1 et T_2 les résultats suivants, en posant $Q_0 = (c_0 - s_0)\sqrt{\pi/2}$, $P_0 = (c_0 + s_0)\sqrt{\pi/2}$, l'indice o correspondant à $T = T_0$. En passant du quadrant 1 (BOA) aux quadrants 2, 3, 4, des symétries par rapport aux axes changent T_1 et T_2 respectivement en T_2, T_2, $-T_1$ et T_1, $-T_1$, T_2.

$$(14)\quad \left\{\begin{array}{lrr} \text{Quadrant.} & \text{Cas I (solution +).} & \text{Cas II (solution +).} \\ 1\ldots\ldots\ldots & Q_0 - T_0 N_{a_0} - T_0^2 P_0 - T_0^2(c_0^2 + s_0^2) & T_0\left(M_{b_0} - M_{a_0} - \sqrt{\frac{\pi}{2}}\right) + 2P_0 \\ 2\ldots\ldots\ldots & -Q_0 + T_0 N_{a_0} + T_0^2 P_0 - T_0^2(c_0^2 + s_0^2) & T_0\left(M_{b_0} + M_{a_0} + \sqrt{\frac{\pi}{2}}\right) - 2P_0 \\ 3\ldots\ldots\ldots & T_0^2 P_0 + T_0^2(c_0^2 + s_0^2) & T_0\left(M_{b_0} + M_{a_0} - \sqrt{\frac{\pi}{2}}\right) \\ 4\ldots\ldots\ldots & -T_0^2 P_0 + T_0^2(c_0^2 + s_0^2) & T_0\left(M_{b_0} - M_{a_0} + \sqrt{\frac{\pi}{2}}\right) \end{array}\right.$$

(Cas I : l'ensemble multiplié par $\times \dfrac{1}{4\pi k^2}$; Cas II : l'ensemble multiplié par $\times \dfrac{1}{4\pi k^2}$.)

Le flux total est nul dans le cas I. Il ne l'est pas dans le cas II, mais ne comporte qu'un terme spatialement périodique. En divisant par la surface $y_0^2/3$ par quadrant, on obtient le vecteur de Poynting moyen. Par exemple, pour 1 + 2 (cas I), celui-ci tend vers $-3/4\pi$ pour $y_0 = 0$, mais prend la valeur $-3/16 y_0 k$ dès que y_0 n'est pas très petit.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) P. Poincelot, *Ann. Télécommunications*, janvier-février et mars-avril 1965.

(2) O. Costa de Beauregard, *Cahiers de Physique*, 171-172, 1965, p. 461-478.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Étude des transferts entre niveaux hyperfins des isotopes impairs du mercure dans l'état* 6^3P_1 *sous l'effet de collisions avec les gaz rares.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Barrat**, **Jean-Louis Cojan** et **François Lacroix-Desmazes**, transmise par M. Alfred Kastler.

On mesure la section efficace de transferts entre niveaux hyperfins des isotopes impairs du mercure par collisions avec différents gaz rares et l'on trouve qu'aux erreurs d'expérience près cette section efficace est identique à celle qui provoque l'élargissement des raies de résonance magnétique des isotopes pairs.

Introduction. — Le but des expériences décrites ci-après est l'étude des transferts des atomes des isotopes impairs (à spin nucléaire non nul) du mercure (^{199}Hg et ^{201}Hg) d'un sous-niveau hyperfin à un autre à l'intérieur du niveau excité 6^3P_1 sous l'influence de collisions avec les atomes d'un gaz rare. L'existence de ce phénomène a été mise en évidence par Mrozowski (1). L'expérience consiste donc à :

1° Exciter les atomes des isotopes impairs dans l'état 6^3P_1 en les portant préférentiellement dans l'un des sous-niveaux hyperfins.

2° Détecter séparément les flux lumineux réémis sur les différentes composantes hyperfines de la raie 2 537 Å ($6^1S_0 - 6^3P_1$) lors de la réémission de rayonnement de résonance optique.

1. Excitation de la résonance optique. — On utilise des lampes à décharge sans électrodes excitées par haute fréquence, contenant de l'argon sous faible pression et quelques milligrammes de mercure enrichi en isotope ^{204}Hg ou ^{198}Hg. Il résulte des coïncidences accidentelles des diverses composantes hyperfines de la raie 2 537 Å (2), qu'une lampe à ^{204}Hg excite non seulement les atomes ^{204}Hg d'une cellule à résonance contenant du mercure naturel, mais aussi les atomes ^{199}Hg (spin nucléaire $I = 1/2$) et ^{201}Hg (spin nucléaire $I = 3/2$) en les portant respectivement dans les sous-niveaux hyperfins $F = 1/2$ et $F = 5/2$ du niveau 6^3P_1. De même une lampe à ^{198}Hg excite les atomes ^{198}Hg, et les atomes ^{201}Hg en les portant dans le niveau hyperfin $F = 3/2$.

2. Cellule a résonance. — La cellule à résonance C ainsi excitée est cubique, en silice fondue, reliée à un bâti de pompage. La goutte de mercure naturel peut-être isolée du bâti par un robinet; elle est maintenue pendant les expériences à la température de — 25°C à l'aide d'un dispositif à effet Peltier afin d'éliminer les effets de la résonance secondaire (ou diffusion multiple). On peut introduire dans le bâti, à l'aide d'une microfuite, un gaz étranger dont on mesure la pression à l'aide d'une

jauge de Pirani préalablement étalonnée par comparaison avec une jauge de Mac Léod. La cellule C est placée dans un champ magnétique $\vec{H}_0$ de quelques gauss servant d'axe de quantification. La lumière excitatrice se propage dans la direction de $\vec{H}_0$ (excitation $\sigma_+ + \sigma_-$ incohérente).

3. Détection. — Le flux lumineux de résonance optique émis par la cellule C dans une direction perpendiculaire à $\vec{H}_0$ traverse un analyseur orienté à $\theta = 55^o$ de $\vec{H}_0$, puis une cuve d'absorption C′ et est reçu par un photomultiplicateur. A l'aide de l'analyseur, on recueille un flux proportionnel à

$$\cos^2\theta\, I_\pi + \sin^2\theta\, I_\sigma = \cos^2\theta\,(I_\pi + tg^2\theta\, I_\sigma) = \cos^2\theta\,(I_\pi + 2 I_\sigma).$$

Ce flux est donc proportionnel au flux lumineux total rayonné dans tout l'espace par la cellule C $\left(I_\pi \text{ et } I_\sigma\right.$ sont les intensités de résonance optique de polarisation π et σ réémises perpendiculairement à $\left.\vec{H}_0\right)$. On élimine ainsi toute variation du flux lumineux reçu par le photomultiplicateur qui pourrait être due à la dépolarisation des atomes de mercure excités par collision contre des atomes de gaz rare; I_π et I_σ varient en effet dans ce cas, alors que $I_\pi + 2 I_\sigma$ reste fixe en l'absence de quenching.

La cuve d'absorption C′ contient du ^{202}Hg. Elle est placée dans un champ magnétique $\vec{H}'$, fourni par un électroaimant, qui peut varier de 0 à 5 000 gauss, et sert à analyser magnétiquement la lumière de résonance optique émise par C. $\vec{H}'$ est perpendiculaire à la direction de propagation du rayonnement de résonance qui traverse la cuve C′ après avoir traversé l'analyseur et perpendiculaire également à son vecteur électrique. Ce sont donc les composantes σ de la composante hyperfine de ^{202}Hg présent dans C′ qui peuvent absorber le rayonnement de résonance émis par C. Mais le champ $\vec{H}'$ déplace ces composantes par effet Zeeman et l'absorption n'a lieu que si l'une d'entre elles coïncide avec une des composantes hyperfines de la raie 2 537 Å présentes dans le rayonnement de résonance émis par C. Si l'on fait varier la grandeur du champ $\vec{H}'$, l'absorption de ce rayonnement par C′ passe par des maximums, et le flux reçu par le photomultiplicateur par des minimums, chaque fois qu'une telle coïncidence se produit. L'amplitude de chaque minimum de signal est proportionnelle à l'intensité de la composante hyperfine correspondante pourvu que l'absorption dans la cuve C′ soit assez faible.

4. Analyse des résultats. — Supposons par exemple que l'excitation soit faite par la composante ^{204}Hg. On excite alors dans C les atomes ^{204}Hg, les atomes ^{199}Hg dans le niveau $F = 1/2$, les atomes ^{201}Hg dans le niveau $F = 5/2$. En l'absence de gaz dans C (qui contient alors

de la vapeur de mercure naturel pure), seule la composante hyperfine correspondante ^{204}Hg, A, *a* de la raie 2 537 Å est réémise et l'on n'observe qu'elle dans l'analyse magnétique décrite ci-dessus.

En présence de gaz rare dans C, nous admettons qu'on peut définir une même section efficace σ^2 pour les collisions entre les atomes ^{199}Hg ou ^{201}Hg et les atomes de gaz rare, et que l'effet de ces collisions est de répartir les atomes de mercure entre l'ensemble des sous-niveaux hyperfins F proportionnellement à leurs poids statistiques $2F+1$. Dans l'analyse magnétique doivent apparaître les composantes *b* (^{201}Hg, $F = 3/2$) et B, *c* (^{199}Hg, $F = 3/2$ et ^{201}Hg, $F = 1/2$) de la raie 2 537 Å. Leurs intensités peuvent être calculées en fonction de σ^2 et de la pression *p* du gaz rare. Inversement l'étude expérimentale de la variation de leurs intensités avec *p* doit permettre de contrôler l'hypothèse faite sur l'existence d'une section de choc unique σ^2 pour les processus envisagés et de mesurer σ^2. Un contrôle des résultats peut être fait en reprenant les mesures avec une lampe à ^{198}Hg.

L'interprétation des résultats est en fait plus compliquée. En effet, les échantillons de ^{204}Hg et de ^{202}Hg dont nous disposons contiennent un pourcentage non négligeable des autres isotopes. Il en résulte d'une part que les composantes hyperfines autres que celles de ^{204}Hg, A, *a* (^{199}Hg $F = 1/2$ et ^{201}Hg $F = 5/2$) sont excitées dans C. D'autre part, la présence d'isotopes autres que ^{202}Hg dans C′ complique l'interprétation des pics d'absorption observés. Des termes correctifs, d'ailleurs petits (de 5 à 10 % au plus des termes principaux), s'introduisent dans les calculs faits pour interpréter les résultats. Le détail de ces calculs et des corrections est donné dans la référence [3].

RÉSULTATS. — Les résultats expérimentaux sont en accord avec l'hypothèse d'une section de choc σ^2 unique pour les divers processus de transfert envisagés et avec l'hypothèse de la répartition des atomes entre sous-niveaux hyperfins selon leurs poids statistiques après la collision. Les valeurs de σ^2 obtenues sont les suivantes (en 10^{-16} cm^2) :

	σ^2 : Mesure en excitation		σ'^2
	198.	204.	Isotopes pairs.
He	11 ± 2	$11,5 \pm 2$	12 ± 2
Ne	14 ± 3	15 ± 3	13 ± 2
A	22 ± 5	28 ± 5	29 ± 5
Kr	35 ± 7	39 ± 7	57 ± 9
Xe	45 ± 9	50 ± 10	60 ± 9

Ces valeurs sont très voisines des sections de choc σ'^2 observées pour l'élargissement des raies de résonance magnétique du niveau 6^3P_1 des isotopes pairs du mercure [4]. C'est une confirmation de l'hypothèse selon

laquelle la collision n'intéresse que l'atmosphère électronique, et que pendant sa durée, le spin nucléaire est découplé des électrons. Dans un tel mécanisme d'ailleurs, si le moment cinétique des électrons est totalement désorienté par la collision, son couplage avec le spin nucléaire après la collision répartit effectivement les atomes dans les sous-niveaux hyperfins proportionnellement à leurs poids statistiques.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) S. MROZOWSKI, *Zeit. f. Physik*, 78, 1932, p. 826.

(2) W. SCHWEITZER, *J. Opt. Soc. An.* 51, 1961, p. 692.

(3) F. LACROIX-DESMAZES, *Thèse de 3ième Cycle*, Caen, 1965.

(4) C. A. PIKETTY-RIVES, F. GROSSETÊTE et J. BROSSEL, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1189.

(Laboratoire d'Optique, Faculté des Sciences de Caen.)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Mesure de l'intensité de raies de vibration-rotation à température variable.* Note (*) de M. **Claude Meyer**, Mme **Inga Rossi-Sönnichsen** et M. **Claude Haeusler**, transmise par M. Alfred Kastler.

Mesure du rapport des intensités des composantes $P_{16,1}$ et $P_{16,2}$ de la bande ν_{0-2} de l'oxyde nitrique NO. L'application de la loi de Boltzmann fournit une valeur de la différence d'énergie entre les deux niveaux de départ, cohérente avec les mesures obtenues par les méthodes spectroscopiques habituelles.

La molécule d'oxyde nitrique NO, se trouve dans un état électronique excité, particularité sur laquelle nous avons insisté par ailleurs [1]. Il en résulte qu'aux nombres quantiques de vibration v et de rotation J, correspondent deux sous-niveaux différents de vibration-rotation. Nous nous sommes proposé en entreprenant ce travail de mesurer la différence d'énergie séparant deux sous-niveaux donnés, par une méthode différente de la méthode spectroscopique habituelle.

La méthode employée, consiste à mesurer les intensités des deux raies d'absorption $P_{16,1}$ et $P_{16,2}$ qui correspondent à la transition entre les niveaux d'énergie $v = 0$, $J = 31/2$ et $v' = 2$, $J' = 29/2$, pour des températures différentes du gaz. Le rapport des intensités des raies d'absorption est proportionnel au rapport des populations des sous-niveaux relatifs aux nombres quantiques $v = 0$ et $J = 31/2$. Ce rapport varie suivant la loi de Boltzmann.

Instrumentation. — Nous avons dû construire deux types de cuve d'absorption. L'une permet d'élever la température du gaz jusqu'à 300°C environ, la seconde permet de l'abaisser jusqu'à — 30°C.

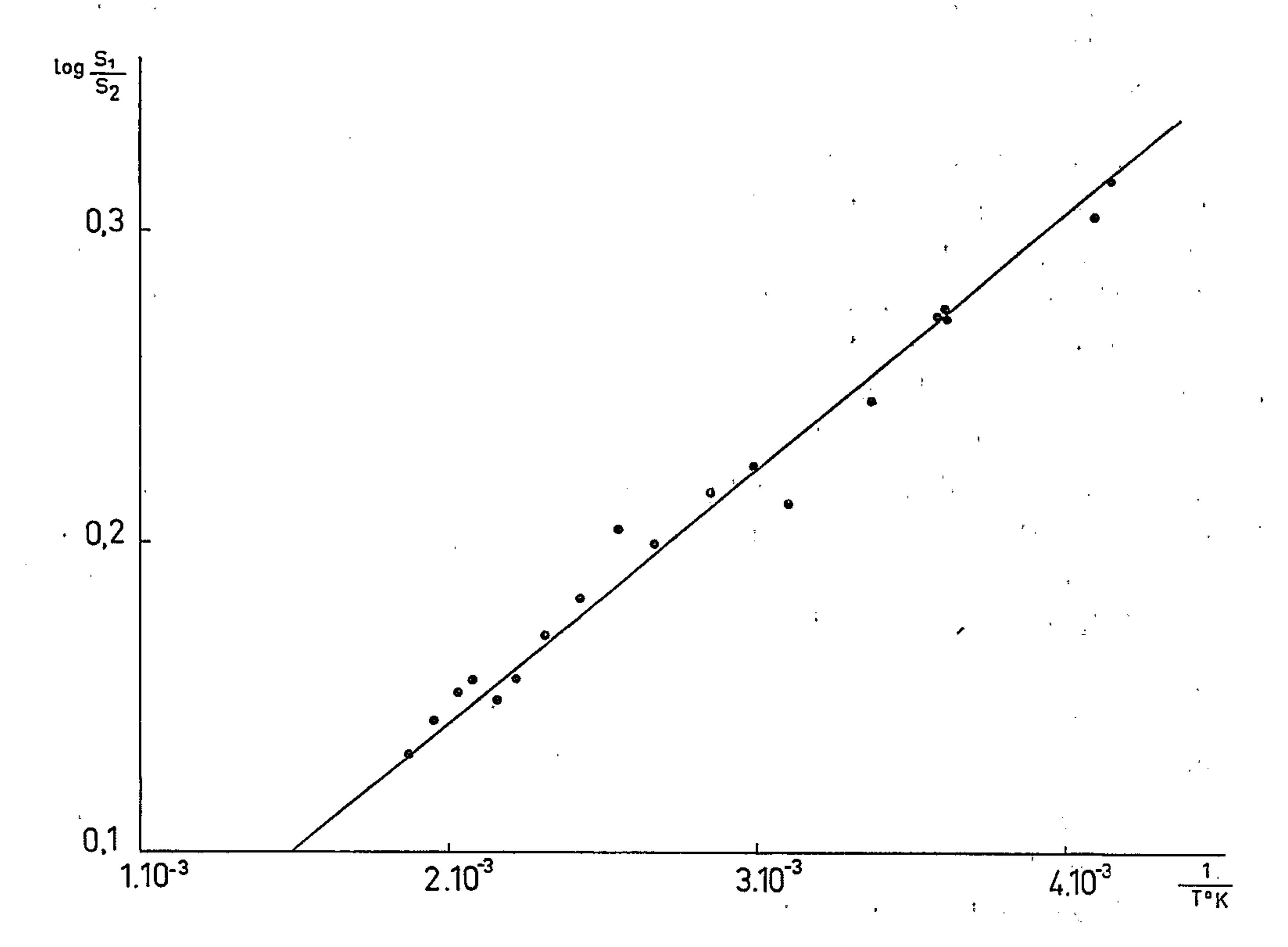
La première cuve, longue de 20 cm a été réalisée en acier inoxydable. Elle est terminée par deux faces en fluorine. L'étanchéité est assurée par un joint en viton. Deux thermocouples chromel-alumel permettent de mesurer la température à l'intérieur. Deux enroulements chauffants indépendants ont été bobinés avec du fil de nichrome, chacun recouvrant la moitié de la longueur de la cuve. La régulation de la température est assurée par un régulateur auquel est associé un contacteur cyclique qui palpe successivement les deux thermocouples.

Le problème d'une cuve fonctionnant à basse température est plus compliqué à résoudre. Nous avons renoncé à la construction d'un cryostat et d'un appareil de régulation automatique. La cuve construite est en laiton. Elle est terminée par des faces en fluorine et l'étanchéité est assurée par des joints en silicone. Comme précédemment deux thermocouples chromel-alumel plongent dans la cuve d'absorption. Ces thermocouples

sont raccordés à un pont de mesure à deux entrées. La réfrigération est obtenue en introduisant dans le manchon solidaire de la cuve un mélange d'alcool éthylique, d'eau, et de glace carbonique en proportion voulue.

Pour l'étude que nous avons entreprise, nous avons utilisé le même spectromètre (2) que dans nos travaux précédents [(1), (3)].

Méthode de mesure des intensités. — Étant donné la difficulté de mise en œuvre de ces deux cuves d'absorption, il nous était impossible de réaliser plusieurs longueurs de parcours, comme l'exige la méthode que nous avions précédemment décrite (3). Or, la relation liant la largeur équi-



valente de la raie, W, à la fonction $f(x)$: $W = 2\pi\gamma f(x)$, permet de déduire $f(x)$ si l'on connaît γ et W. γ est la demi-largeur à mi-hauteur de la raie considérée. Comme $f(x)$ est tabulée, on tire $x = Sl/2\pi\gamma$, relation dans laquelle S représente l'intensité de la raie et l est la longueur de la cuve. Notre but étant de déterminer le rapport des intensités des deux composantes, on a immédiatement :

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{S_1}{S_2}.$$

La valeur de γ est celle que nous avions obtenue précédemment (3) et nous supposons que cette valeur ne varie pas en fonction de la température ; ceci n'est pas parfaitement rigoureux, mais cela constitue une approximation largement suffisante.

Donc à partir de la mesure de la largeur équivalente d'une raie pour un seul parcours, nous avons pu déterminer la valeur de x correspondante.

Résultats. — Nous avons déterminé le rapport S_1/S_2 pour les deux composantes du doublet P_{16}. Ces deux raies ont l'avantage d'être éloignées de toutes les raies d'absorption de la vapeur d'eau. Les résultats des mesures figurent dans le tableau. Nous y avons porté la température T en °K, son inverse $1/T$, le rapport S_1/S_2 de l'intensité de la composante $P_{16,1}$ à la composante $P_{16,2}$.

Le rapport des intensités des deux composantes $P_{16,1}$ et $P_{16,2}$ est

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}\,\frac{S_1(J)}{S_2(J)}\,\frac{|M_{10J}^{2J'}|^2}{|M_{20J}^{2J'}|^2}\,e^{\frac{hc}{kT}\Delta E_0},$$

où S(J) est la probabilité de transition rotationnelle et $|M_{i0J}^{2J'}|$ est le moment de transition vibrationnelle $0 \to 2$

$$\Delta E_0 = A_0 - 2B_0 + (B_{02} - B_{01})\left[J(J+1) + \frac{1}{4}\right] - [D_{02} - D_{01}]\,J^2(J+1)^2.$$

Donc, en portant graphiquement $\log S_1/S_2$ en fonction de $1/T$ on obtient

$$\log\frac{S_1}{S_2} = \log B + \frac{\alpha}{T}, \qquad \text{avec} \quad \alpha = \frac{hc}{k}\Delta E_0 \log e.$$

La valeur la plus probable de la pente de la droite tracée sur la figure est de $81{,}6 \pm 3$°K. Cette valeur permet de calculer

$$\Delta E_0 = 130{,}6 \pm 4{,}8\ \text{cm}^{-1}.$$

Ce résultat est parfaitement compris dans la limite du résultat calculé à partir des mesures spectroscopiques [2], qu'il vérifie donc

$$\Delta E_0 = 131{,}36\ \text{cm}^{-1}.$$

T (°K).	$\frac{1}{T}\cdot 10^3$.	$\frac{S_1}{S_2}$.	T (°K).	$\frac{1}{T}\cdot 10^3$.	$\frac{S_1}{S_2}$.
241.....	4,15	2,0701	393.....	2,54	1,5996
244.....	4,10	2,0184	413.....	2,42	1,5206
244.....	4,10	2,0137	433.....	2,31	1,4791
277.....	3,61	1,8707	452.....	2,21	1,4322
277.....	3,61	1,8837	465.....	2,15	1,4093
279.....	3,58	1,8750	483.....	2,07	1,4322
297.....	3,37	1,7579	493.....	2,03	1,4191
335.....	2,99	1,6750	513.....	1,95	1,3900
351.....	2,85	1,6444	535.....	1,87	1,3552
376.....	2,66	1,5813			

Cet accord montre par ailleurs, que la loi de Boltzmann régit parfaitement le rapport des populations entre les deux sous-états $^2\Pi_{1/2}$ et $^2\Pi_{3/2}$ de

l'oxyde nitrique NO. D'autre part, l'ordonnée à l'origine de la droite fournit :

$$\log B = (\bar{1},973 \pm 0,01).$$

Rappelons que

$$B = \frac{\nu_1}{\nu_2} \frac{S_1(J)}{S_2(J)} \frac{|M_{10J}^{2J'}|^2}{|M_{20J}^{2J'}|^2} \simeq 1,009 \frac{|M_{10J}^{2J'}|^2}{|M_{20J}^{2J'}|^2}.$$

Ce résultat, aussi imprécis soit-il, confirme le fait que le moment de transition $|M_{10J}^{2J'}|^2$ du sous-état $^2\Pi_{1/2}$ est très sensiblement inférieur à celui $|M_{20J}^{2J'}|^2$ du sous-état $^2\Pi_{3/2}$.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) C. Meyer, C. Haeusler et Nguyen Van Thanh, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 337-341.
(2) C. Haeusler, Y. Cornet et P. Barchewitz, *J. Phys. Rad.*, 21, n° 12, 1960, p. 809-818.
(3) A paraître (*J. Phys.*).

(*Laboratoire d'Infrarouge, Chimie Physique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Sur l'excitation de l'azote et de l'oxygène par ions accélérés.* Note (*) de MM. **Maurice Dufay**, **Michel Druetta** et Mme **Michèle Eidelsberg**, présentée par M. Jean Dufay.

Détermination des sections efficaces d'excitation par H^+ et H_2^+ des raies de N I, N II, O I, O II et des bandes de N_2^+ ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$) et de O_2^+ ($^4\Sigma \rightarrow {}^4\Pi$) entre 30 et 600 keV. Sections efficaces d'échange de charge. Observation dans l'ultraviolet du système de simplet de Gaydon-Herman de N_2 et du deuxième système négatif de O_2^+ ($^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$).

1. L'étude de l'excitation de l'azote et de l'oxygène par des ions accélérés a été poursuivie avec l'appareillage décrit dans une Note précédente (1), au moyen d'un spectromètre enregistreur qu'on a substitué au spectrographe précédemment utilisé. Le spectromètre à réseau (dispersion : 10 ou 20 Å/mm) est équipé de photomultiplicateurs E. M. I. et Lallemand permettant de couvrir la région spectrale 2 000-10 000 Å. En outre, les observations ont été étendues au domaine d'énergie 30-600 keV (ions H^+ ou H_2^+) grâce à l'emploi de deux accélérateurs de l'Institut de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences de Lyon.

2. L'utilisation d'un spectromètre a permis d'étudier avec précision le comportement des radiations enregistrées lorsqu'on fait varier la pression de la cible gazeuse et l'énergie du faisceau. Avec l'azote pur, on a ainsi pu constater que l'intensité des transitions de N I et N II et celle du premier système négatif de N_2^+ ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$) varient linéairement dans un domaine de pression étendu (jusqu'à 10^{-1} mm de mercure), tandis que l'intensité des bandes du premier ($B^3\Pi \rightarrow A^3\Sigma$) et du deuxième système positif de $N_2(C^3\Pi \rightarrow B^3\Pi)$ excitées uniquement par chocs secondaires d'électrons, varie quadratiquement avec la pression. Au contraire, les bandes de Meinel de $N_2^+(A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma)$ atteignent leur intensité maximale dès 10^{-2} mm de mercure (*fig.* 1).

Dans l'ultraviolet, le système de simplets de Gaydon-Herman de N_2 apparaît, les bandes les plus intenses étant 2 827 et 2 967 Å, et semble dû à une excitation par chocs secondaires.

L'étude de la structure de vibration des deux systèmes de bandes les plus intenses permet de déterminer les populations relatives des différents niveaux. On trouve ainsi avec H^+ les rapports suivants :

	$\frac{N v'=1}{N v'=0}$.	$\frac{N v'=2}{N v'=0}$.
N_2^+ 1 *n*	0,126	0,012
N_2 2 *p*	0,55	0,20

Ces populations ne varient pas de façon significative avec l'énergie du faisceau entre 30 et 600 keV. Elles restent en outre les mêmes lorsque l'excitation a lieu par ions H_2^+, D^+ et D_2^+. La température de rotation

des bandes du premier système négatif de N_2 ne varie pas non plus avec l'énergie et la nature des ions incidents et reste égale à la température du laboratoire ([2]).

3. Avec l'oxygène pur on a enregistré, en plus des raies de O I, O II et des bandes du premier système négatif de $O_2^+(b^4\Sigma \to a^4\Pi)$ les transitions les plus intenses de O III (2 983, 3 047 et 3 265 Å) ainsi que les bandes du deuxième système négatif de $O_2^+(^2\Pi \to {}^2\Pi)$ qui couvrent la région 2 000-3 000 Å. L'intensité de ce système semble cesser de croître dès que la pression de la cible gazeuse dépasse 10^{-2} mm de mercure (*fig.* 1) tandis que celle des raies atomiques suit une loi de variation parfaitement linéaire jusqu'à 10^{-1} mm de mercure.

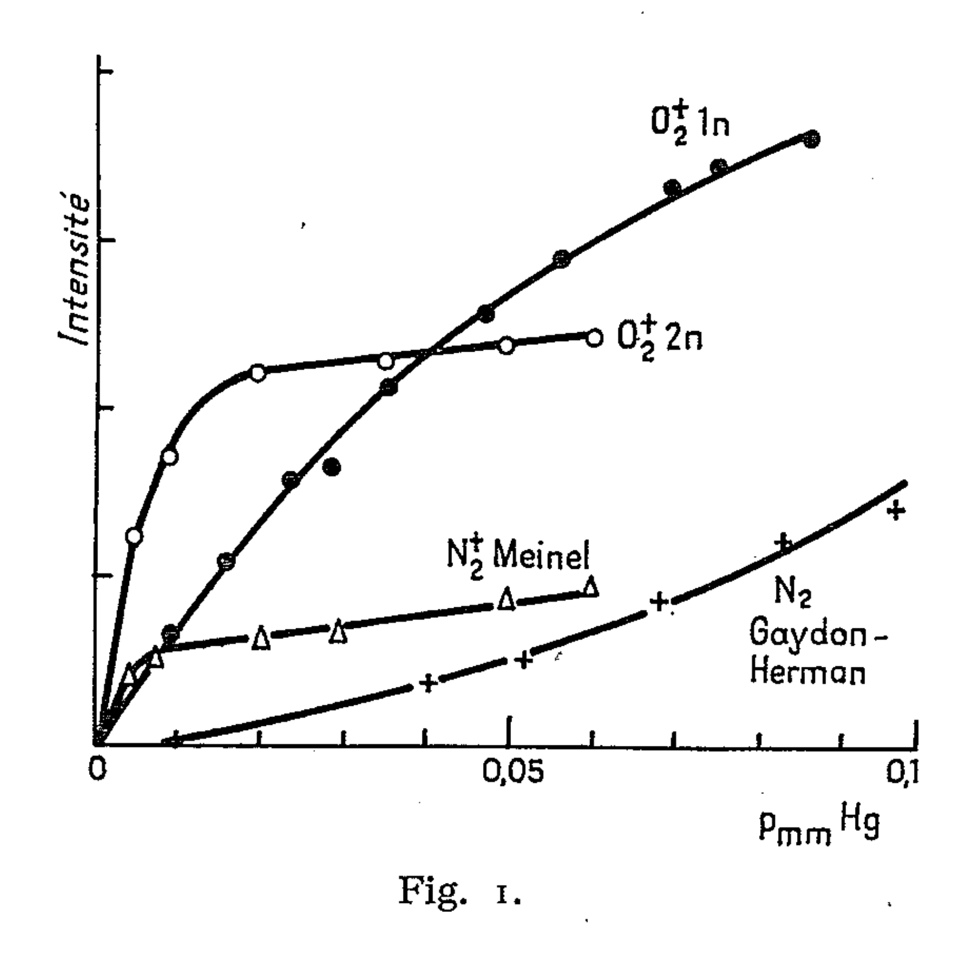


Fig. 1.

Les populations relatives des différents niveaux de l'état $b^4\Sigma$ ont été estimées à 0,7, 0,6 et 0,38 pour les niveaux $v' = 1$, 2 et 3.

4. L'utilisation d'une lampe à vapeur de mercure de Kreft ([3]), étalonnée en énergie pour le groupe de raies vers 3 650 Å, a permis d'effectuer le calibrage du spectromètre et d'en déduire, en valeur absolue, les sections efficaces d'excitation des principales radiations observées. Les mesures ont été faites à la pression 10^{-2} mm de mercure, dans le domaine de variation linéaire de celles-ci.

La figure 2 reproduit les résultats obtenus avec l'azote excité par les ions H^+ et H_2^+. Dans le cas des bandes $B^2\Sigma \to X^2\Sigma$ on s'est borné, pour ne pas surcharger le graphique, à reporter les sections efficaces d'excitation aux niveaux de vibration $v' = 0$ et $v' = 1$ de l'état $B^2\Sigma$. Comparées à la section efficace d'ionisation de la molécule N_2 qui a été déterminée entre 20 et 200 keV ([4]) les valeurs obtenues indiquent que la proportion d'ions excités est d'environ 14 % et reste constante entre 30 et 150 keV.

La figure 2 représente de la même façon les variations avec l'énergie des sections efficaces d'excitation des raies les plus intenses de O I et O II et des différents niveaux de vibration de l'état $b^4\Sigma$. La section efficace des bandes du deuxième système de O_2^+ est plus faible, de l'ordre

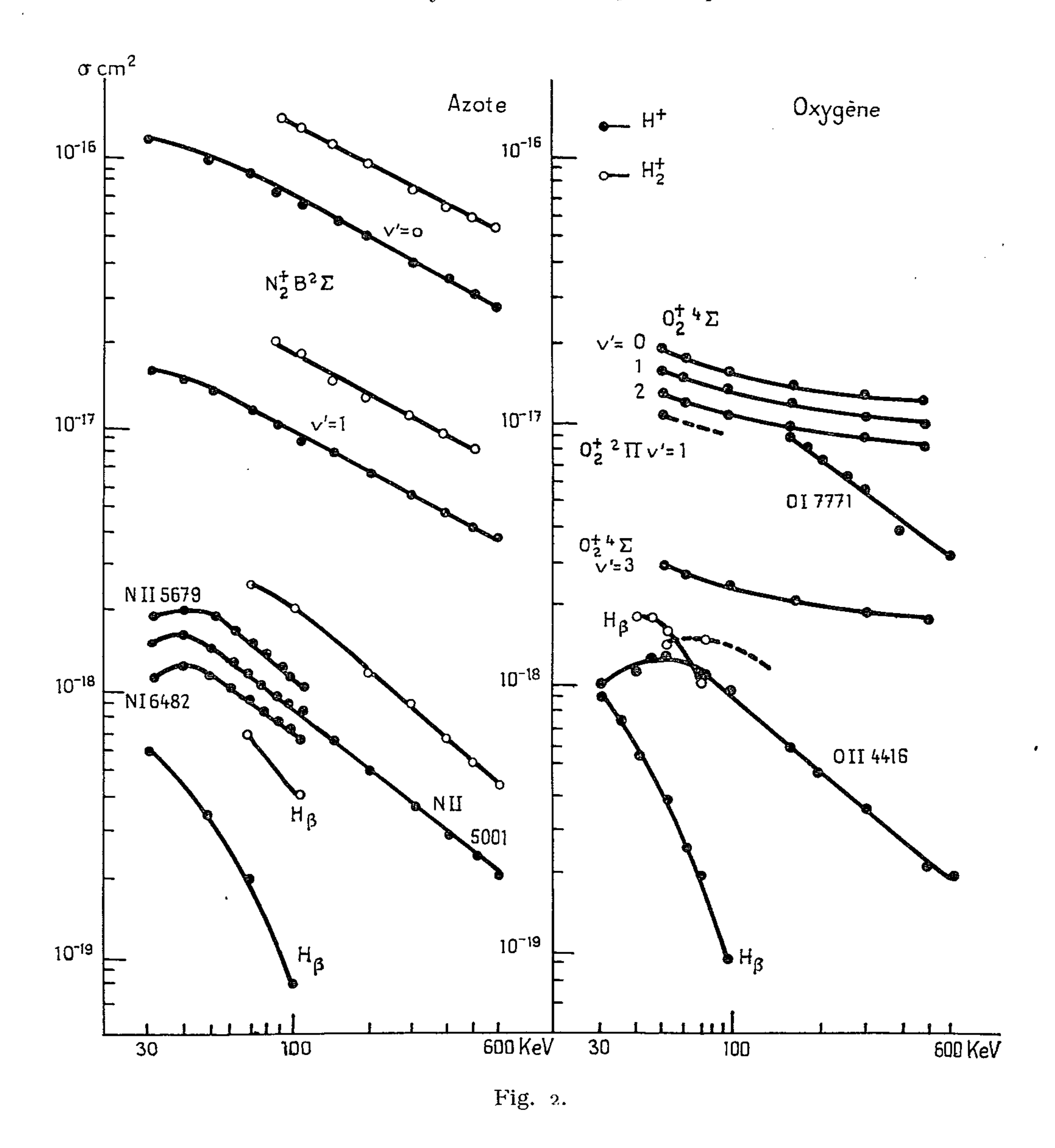


Fig. 2.

de 10^{-19} cm² à 100 keV pour la bande O-5 la plus intense (celles des bandes du premier système négatif de O_2^+ sont de l'ordre de 10^{-18} cm² pour la même énergie).

Hughes et coll. [(5), (6)] avaient déjà obtenu par une méthode analogue mais dans un domaine d'énergie plus restreint (10 à 120 keV), les sections efficaces de certaines des radiations que nous avons observées. La comparaison de nos résultats avec les leurs est très satisfaisante, compte tenu

des erreurs importantes susceptibles d'être commises dans le calibrage absolu du dispositif spectrométrique.

5. A basse énergie, les raies H_α et H_β élargies ou déplacées par effet Doppler sont bien visibles sur nos enregistrements et sont dues aux réactions avec échange de charge entre l'ion incident et la molécule cible. La figure 2 donne les valeurs des sections efficaces de H_β avec des cibles d'azote et d'oxygène bombardées par les ions H^+ et H_2^+. Les sections efficaces correspondant à H_2^+ ont des valeurs notablement plus élevées qu'avec H^+ et doivent rendre compte globalement des multiples réactions susceptibles d'intervenir dans la dissociation de l'ion H_2^+. Une analyse du faisceau à la sortie de la cible gazeuse serait nécessaire pour les préciser.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) M. Dufay, M. Druetta et M. Eidelsberg, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1123 et 1901.

(2) Une erreur de calibration nous avait conduits à un résultat erroné dans une Note précédente (1).

(3) H. Krefft, F. Rossler et A. Ruttenauer, *Z. Techn. Phys.*, 13, 1937, p. 20.

(4) E. S. Solov'ev, R. N. Il'in, V. A. Oparin et N. V. Fedorenko, *Soviet Physics. J. E. T. P.*, 15, 1962, p. 459.

(5) J. L. Philpot et R. H. Hughes, *Phys. Rev.*, 133, 1964, p. 107.

(6) R. H. Hughes et D. K. W. Ng, *Phys. Rev.*, 136, 1964, p. 1222.

(*Institut de Physique nucléaire et Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Faculté des Sciences, boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Structure de rotation de plusieurs bandes du système* A → X *de la molécule* As_2. Note (*) de MM. **Jean d'Incan**, **Pierre Perdigon** et **Joseph Janin**, transmise par M. Georges Déjardin.

L'analyse de la structure de rotation de dix bandes du système A → X de la molécule As_2 confirme l'attribution de ce système à une transition entre deux états Σ, dont les constantes de rotation ont été déterminées.

Le spectre de bandes électroniques de la molécule As_2 a été observé en absorption ([1]) et en émission [([2]), ([3]), ([4]), ([5])]. L'étude de la structure de vibration, dans la région comprise entre 2100 et 7 000 Å, a permis de classer les bandes en quatre systèmes correspondant à des transitions ayant toutes pour niveau inférieur le niveau fondamental de la molécule As_2. Les bandes les plus intenses, dont les longueurs d'onde sont comprises entre 2100 et 3 700 Å, sont dégradées vers le rouge et forment les systèmes A → X et B → X; les états électroniques supérieurs ont des énergies et des constantes de vibration voisines; les bandes se superposent complètement et de nombreuses perturbations apparaissent dans leurs structures de rotation, ainsi que dans les positions des niveaux de vibration des états supérieurs.

On a excité le spectre de la molécule As_2 en faisant agir un champ électromagnétique de haute fréquence (27 MHz) sur un mélange de vapeur d'arsenic et de néon (le tube contenant de l'arsenic solide est porté à 380°C). Ce spectre était photographié sur des films Kodak SWR et « Spectrum Analysis n° 1 », avec une dispersion de 2,73 Å/mm. Dans les conditions précédentes, on observe sur les spectrogrammes un nombre limité de bandes bien développées dont la structure de rotation est essentiellement constituée par une série de raies régulièrement espacées et présentant une alternance d'intensité. Ces bandes correspondent aux transitions (1,10), (1,11), (1,12), (5,3), (5,4), (6,2), (6,3), (7,1), (7,2) et (7,3) du système A → X de la classification de Almy et Kinzer [([2]), ([3]), ([4])].

Par analogie avec l'azote et le phosphore, on peut supposer que l'état fondamental est un état ${}^1\Sigma_g^+$. Le spin nucléaire de l'arsenic étant 3/2, on doit s'attendre, pour les transitions de simplets aboutissant à un état ${}^1\Sigma$, à des composantes de rotation présentant une alternance d'intensité dans le rapport 5/3. Il est donc raisonnable d'admettre que la principale série de raies de rotation forme une seule branche. Les raies de nombre quantique K impair sont alors fortes, tandis que celles de nombre quantique K pair sont faibles. Par contre, si l'on suppose que les raies fortes et les raies faibles constituent deux branches différentes, on est conduit à adopter, pour l'état fondamental, une valeur de la constante de rotation supérieure à celle du même état de la molécule P_2; d'après les masses atomiques des deux éléments, il est peu probable qu'il en soit

ainsi. Comme pour la molécule P_2, Almy et Kinzer ont admis que le système A → X, qui est le plus intense, correspond à une transition $^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$; dans ce cas, la principale série de raies de chaque bande doit former une branche P.

On a déterminé $B'' - B'$ pour les diverses bandes par la méthode proposé par Ruamps [6]. Si l'on désigne par ν et m le nombre d'ondes et le nombre quantique de rotation relatifs à une raie, et par ν_{II} et m_{II} ceux qui se rapportent à la raie formant l'arête, on est amené à la relation $\sqrt{|\nu - \nu_{\text{II}}|} = \sqrt{|B' - B''|}\ (m - m_{\text{II}})$, et l'on peut déduire les valeurs de $\sqrt{|B' - B''|}$ de la pente de la droite correspondante.

La détermination des valeurs absolues des constantes de rotation nécessite une hypothèse sur les nombres quantiques de rotation attribués aux diverses composantes. On constate qu'une seule attribution correspond à la fois à une valeur de la distance internucléaire dans l'état fondamental de la molécule As_2 supérieure à celle de la molécule P_2, et à des constantes de rotation positives. D'autre part, on peut alors, avec des valeurs de B' et de B'' compatibles avec la position des bandes dans un tableau de Deslandres et les déterminations de $B'' - B'$ par la méthode utilisée, obtenir un très bon accord entre les valeurs expérimentales des nombres d'ondes et les valeurs calculées, en supposant que la branche principale est une branche P.

Des anomalies d'intensité existent pour les bandes d'une même progression. Elles peuvent être attribuées à des perturbations de l'état supérieur et devraient donc être identiques pour les composantes R (K) et P (K + 2). La branche R étant beaucoup plus faible que la branche P, on ne peut observer, dans les deux branches, les perturbations affectant les niveaux de rotation élevés. Les plus accusées se manifestent dans la progression $v' = 6$. Les raies P (17), P (19), R (15) et R (17), qui devraient être fortes, sont faibles; les raies P (23), P (25), R (21) et R (23) ont une intensité anormalement élevée; il en est de même des raies P (32), P (34), P (36), R (30), R (32) et R (34) qui devraient cependant être faibles. Enfin, les raies P (37), P (40), P (43) et P (46) sont dédoublées et les raies P (51) et P (53) sont affaiblies.

Les valeurs des nombres d'ondes des origines des bandes analysées et celles des différences $B'' - B'$ figurent dans le tableau I. Les constantes de rotation obtenues sont indiquées dans le tableau II. Les différentes constantes relatives aux niveaux électroniques, calculées à partir des résultats de cette étude et des données de Almy et Kinzer, sont rassemblées dans le tableau III.

L'état inférieur de la transition considérée étant un état $^1\Sigma_g^+$, l'état supérieur est un état $^1\Sigma_u^+$ ou $^1\Pi_u$. Dans cette dernière hypothèse, la branche principale devrait être une branche Q; la concordance des valeurs expéri-

mentales et des valeurs calculées des nombres d'ondes est trop imparfaite pour que cette possibilité puisse être envisagée.

TABLEAU I.

v',v''.	ν_0(cm^{-1}).	B″ — B′.	v',v''.	ν_0(cm^{-1}).	B″ — B′.
1,10	36352,7	0,026	6,2	40982,2	0,033
1,11	35947,6	0,025	6,3	40559,7	0,033
1,12	35544,3	0,025	7,1	41651,6	0,035
5,3	40298,3	0,032	7,2	41227,2	0,035
5,4	39877,9	0,032	7,3	40804,5	0,034

TABLEAU II.

v'	1.	5.	6.	7.			
B′(cm^{-1})	0,0560	0,0525	0,0517	0,0508			
v''	1.	2.	3.	4.	10.	11.	12.
B″(cm^{-1})	0,0855	0,0851	0,0847	0,0843	0,0819	0,0815	0,0811

TABLEAU III.

État.	T_{00}(cm^{-1}).	ω_e(cm^{-1}).	$\omega_e x_e$(cm^{-1}).	B_e(cm^{-1}).	α_e(cm^{-1}).	D_e(cm^{-1}) ([b]).	r_e(Å).	D_{00}(eV).
$A^1\Sigma_u^+$	40356 ([a])	280 ([a])	–	0,0574	0,0009	$0,9.10^{-8}$	2,810	–
$X^1\Sigma_g^+$	0	428,4	1,05	0,0861	0,0004	$1,4.10^{-8}$	2,288	3,96 ([a])

([a]) Valeurs données par Almy et Kinzer.
([b]) Valeurs calculées par la formule : $D_e = 4B_e^3/\omega_e^2$.

La présence d'une branche P et d'une branche R confirme donc l'attribution du système étudié à une transition $^1\Sigma_u^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$. Les écarts entre les niveaux de vibration de l'état inférieur varient normalement en fonction de v''. Par contre, pour l'état supérieur, on constate l'existence de très importantes fluctuations dans la série des écarts des niveaux de vibration; une étude complète de la structure de rotation d'un plus grand nombre de bandes permettra d'interpréter les perturbations de vibration observées.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) G. E. GIBSON et A. MACFARLANE, *Phys. Rev.*, 46, 1934, p. 1059.
(2) G. M. ALMY et G. D. KINZER, *Phys. Rev.*, 47, 1935, p. 721.
(3) G. M. ALMY, *J. Phys. Chem.*, 41, 1937, p. 47.
(4) G. D. KINZER et G. M. ALMY, *Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 814.
(5) G. PANNETIER, J. GUILLAUME et P. DESCHAMPS, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1463.
(6) J. RUAMPS, *Thèse de Doctorat*, Lille, 1957.

(*Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de l'Université de Lyon, 18, quai Claude-Bernard, Lyon, 7e*.)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Interprétation de la permittivité statique et du spectre hertzien d'orientation dipolaire du triméthyl-*2.2.3 *pentanol-*3. Note (*) de MM. **Ladislas Raczy** et **Eugène Constant**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous donnons :

a. les résultats expérimentaux calculés à partir de la mesure de la permittivité statique et complexe du triméthyl-2.2.3 pentanol-3 en solutions diluées dans le tétrachlorure de carbone et à l'état pur aux températures de 5, 25, 45°C;

b. une interprétation possible, à partir de la polarisation, d'une statistique d'association relativement simple, limitée aux dimères ouverts et aux trimères. Les constantes d'association sont précisées.

a. Résultats expérimentaux. Polarisation statique et spectre hertzien. — Les mesures de permittivité statique ont été effectuées aux températures 5, 25, 45°C. Les concentrations étudiées, exprimées en fractions molaires s'échelonnent de 0,002 à 1. La figure 1 donne les variations du paramètre de corrélation g défini par $g =$ P orientation/P monomère, en fonction de la concentration. Le solvant inerte est le tétrachlorure de carbone.

Nous avons tracé les spectres hertziens de l'alcool pur et d'une solution diluée ($x = 0{,}06$) dans une gamme de fréquences comprises entre 1 et 70 000 MHz, aux températures 5, 25, 45°C. Nous donnons figure 2 les courbes exprimant P″ (partie imaginaire de la polarisation complexe) en fonction de la fréquence. Cette représentation permet une comparaison aisée des différents spectres hertziens obtenus.

Le rappel des techniques de mesure utilisées et les tableaux de valeurs numériques seront données ultérieurement (1).

b. Interprétation. — L'examen des courbes de polarisation statique de la figure 1 montre :

1° la polarisation croît avec la concentration pour les faibles fractions molaires (zone dilatée de la figure 1), puis décroît ensuite régulièrement aux fortes concentrations;

2° la polarisation augmente toujours avec la température.

Ces différents aspects sont très différents de ceux qu'on peut trouver dans l'étude des alcools primaires normaux [(2), (3)].

Il est raisonnable de supposer, étant donné la structure particulière de cet alcool (groupement fonctionnel fortement protégé stériquement) que l'association se limite aux dimères ouverts et trimères (en majorité fermés). Une association en dimères ouverts est insuffisante pour interpréter le point d'inflexion apparaissant sur toutes nos courbes expérimentales.

Nous avons tenté d'interpréter quantitativement nos résultats par une statistique d'association régie par les équilibres suivants :

Monomère + monomère $\overset{K_1}{\rightleftharpoons}$ Dimère ouvert;

Monomère + dimère ouvert $\overset{K_2}{\rightleftharpoons}$ Trimère ouvert;

Monomère + dimère ouvert $\overset{K_2'}{\rightleftharpoons}$ Trimère fermé.

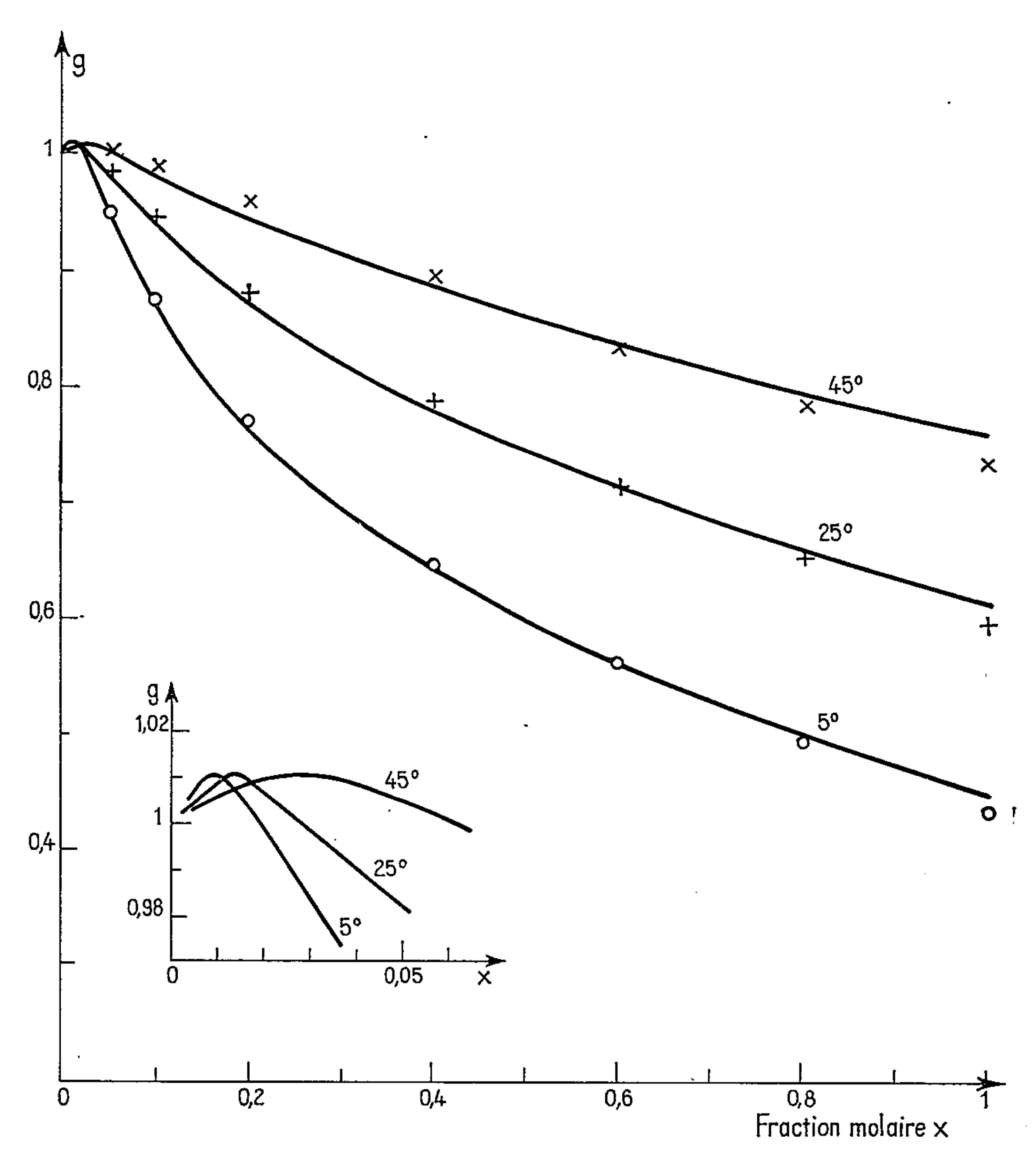


Fig. 1. — Polarisation réduite du triméthyl-2.2.3 pentanol-3 en solution dans le tétrachlorure de carbone.
Courbes expérimentales : ————;
Points calculés : × T = 45°C;
+ T = 25°C;
○ T = 5°C.

Le paramètre de corrélation total g_t s'exprime alors par la relation :

$$g_t = \alpha_1 + \alpha_2 g_2 + \alpha_3 g_3,$$

où α_1, α_2, α_3 représentent respectivement les pourcentages de monomères, dimères ouverts, trimères ouverts, et g_2 et g_3 les paramètres de corrélation partiels relatifs aux dimères et trimères ouverts. (On admet que le trimère fermé est non polaire, et ne participe pas à la polarisation totale.)

Grâce au concours du Laboratoire de Calcul de la Faculté des Sciences de Lille, nous avons pu paramétrer les courbes g fonction de x aux trois températures. Nous trouvons à la précision des mesures (2 à 3 %) et pour une large gamme de concentration une bonne concordance entre les courbes expérimentales et théoriques (*fig.* 1). On obtient ainsi les valeurs possibles

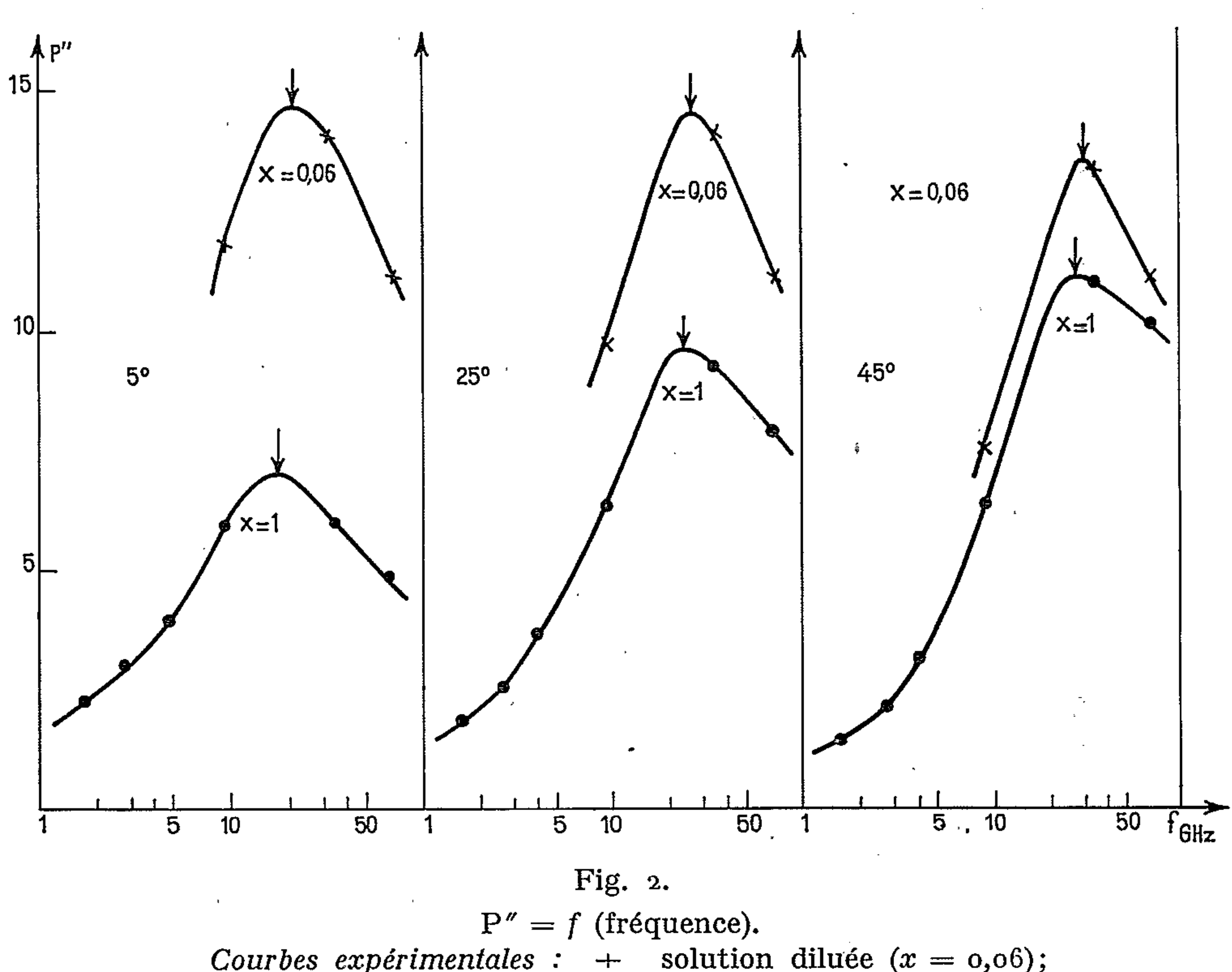


Fig. 2.
P″ = f (fréquence).
Courbes expérimentales : + solution diluée (x = 0,06);
O corps pur.

des constantes d'association (tableau I) et les paramètres de corrélation partiels qui seraient respectivement pour le dimère ouvert et le trimère :

$$g_{DO} \sim 1,1; \qquad g_{TO} \sim 1,6.$$

L'énergie d'activation ΔH est de l'ordre de 4 k cal/mole par liaison.

TABLEAU I.

T (°C)	5.	25.	45.
K_1	9	5	3,2
K'_2	7	2,9	1,1
K_2	0,2	0,1	0,07

Les résultats obtenus par l'étude du spectre hertzien confirment cette hypothèse. Les trimères fermés ne participant pas à la relaxation, et le pourcentage de trimères ouverts restant faible à toute concentration, les modifications des spectres observées, en fonction de la température et de la dilution ne seraient dues qu'aux monomères et aux dimères ouverts.

Comme nous l'avons déjà signalé ([4]), il paraît raisonnable de supposer que le monomère et le dimère ouvert ont des fréquences de relaxation voisines et que l'association modifie peu ces fréquences. (Remarquons que le paramètre de corrélation partiel du dimère ouvert serait très voisin de celui du monomère.)

Le tableau II montre que les fréquences critiques varient effectivement peu lorsqu'on passe d'une solution diluée ($x = 0{,}06$) au corps pur.

L'étude de la fréquence critique en fonction de la température donne une énergie d'activation $\Delta H = 2$ k cal/mole, voisine de l'énergie de viscosité.

TABLEAU II.

	T (°C)	5.	25.	45.
f_c (GHz)	$x = 0{,}06$	20,5	26	32
	$x = 1$	18	24	29

Ce travail entre dans le cadre des Recherches Coopératives sous Programme n° 1 du C. N. R. S. Le triméthyl-2.2.3 pentanol-3 nous a été fourni par M. le Professeur Lemanceau de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) L. RACZY, *Thèse*, à paraître.
([2]) P. C. BROT, *Thèse*, Paris, 1959.
([3]) R. LIEBAERT, A. LEBRUN et Y. LEROY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2469.
([4]) L. RACZY et E. CONSTANT, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1478.

(*Laboratoire de Radioélectricité et Électronique, Faculté des Sciences, Lille, Nord.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Analogie entre absorption métallique anormale et absorption des « centres colorés ».* Note (*) de MM. **Georges Rasigni** et **Jean-Pierre Codaccioni**, transmise par M. Jean Laval.

On montre qu'il existe une analogie remarquable entre les bandes d'absorption anormales mises en évidence sur les couches très minces des métaux à un électron optique, et les bandes d'absorption qui apparaissent sur certains diélectriques convenablement traités (centres colorés). On peut justifier cette analogie en considérant que dans les deux cas, on a affaire à une suspension de particules métalliques baignant dans un diélectrique.

On sait que certains métaux présentent, lorsqu'ils sont étudiés en couches très minces, une bande d'absorption dite anormale en ce sens qu'elle n'apparaît pas avec le métal massif [(1), (2)]. Ce phénomène, dû vraisemblablement au fait que la matière est à l'état granulaire, n'apparaît de façon probante que sur les métaux à un électron optique, qui sont les seuls

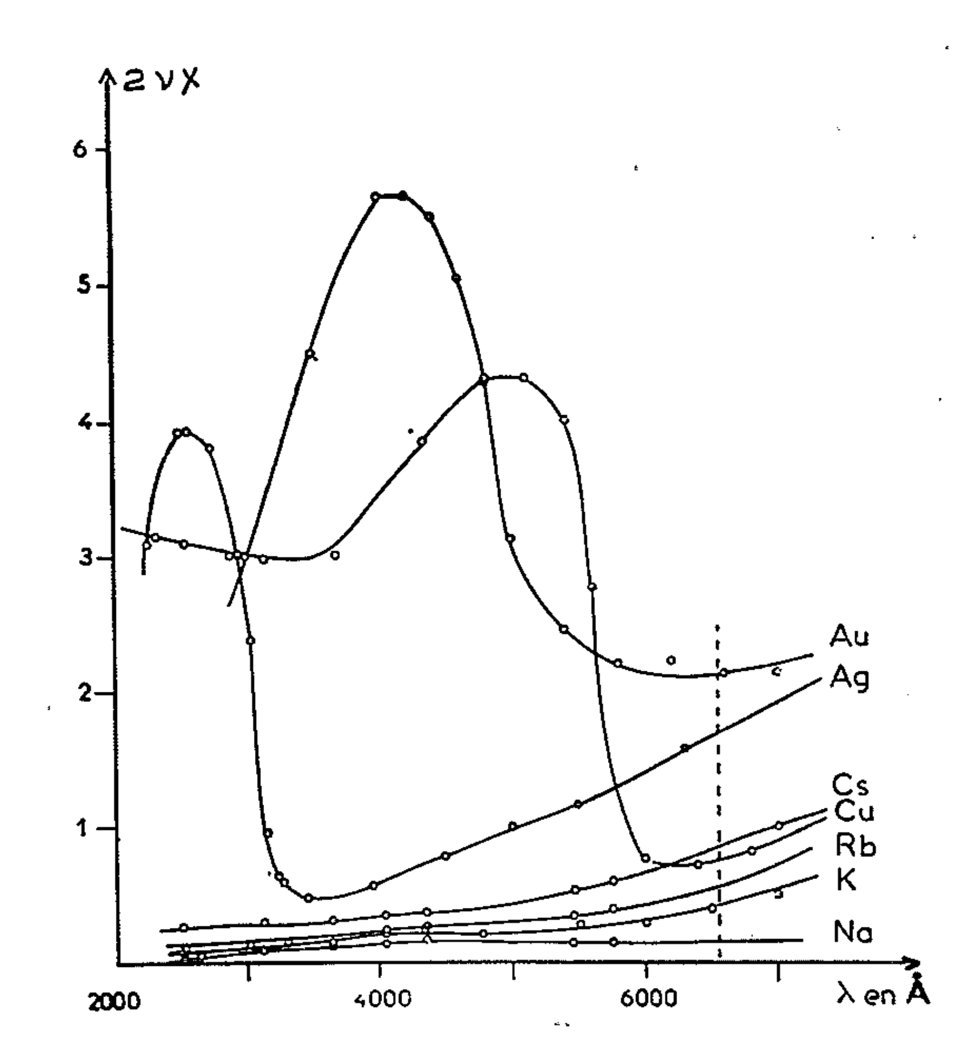


Fig. 1. — Variations de l'absorption avec la longueur d'onde, des métaux à un électron optique pris à l'état massif [(12), (13)].

pour lesquels on puisse trouver une région spectrale où l'absorption par effet photoéle trique interne et par électrons libres ne se manifeste pas de façon prépondérante (*fig.* 1). La figure 2, qui donne pour la radiation de longueur d'onde 6 000 Å, la valeur de l'absorption (3) de chaque métal pris à l'état massif, en fonction de son numéro atomique, fait apparaître un fait important : l'existence de périodicités dans la disposition des valeurs de l'absorption de ces différents métaux.

C'est ainsi que les métaux à un électron optique : sodium, potassium, cuivre, etc., sont caractérisés par une faible absorption, et ont un comportement optique tout à fait analogue puisque les valeurs de $2\nu\varkappa$ qui leur sont afférentes se disposent toutes sur une même droite. Cette propriété permet, d'une part de prévoir la valeur de l'absorption de métaux comme le lithium

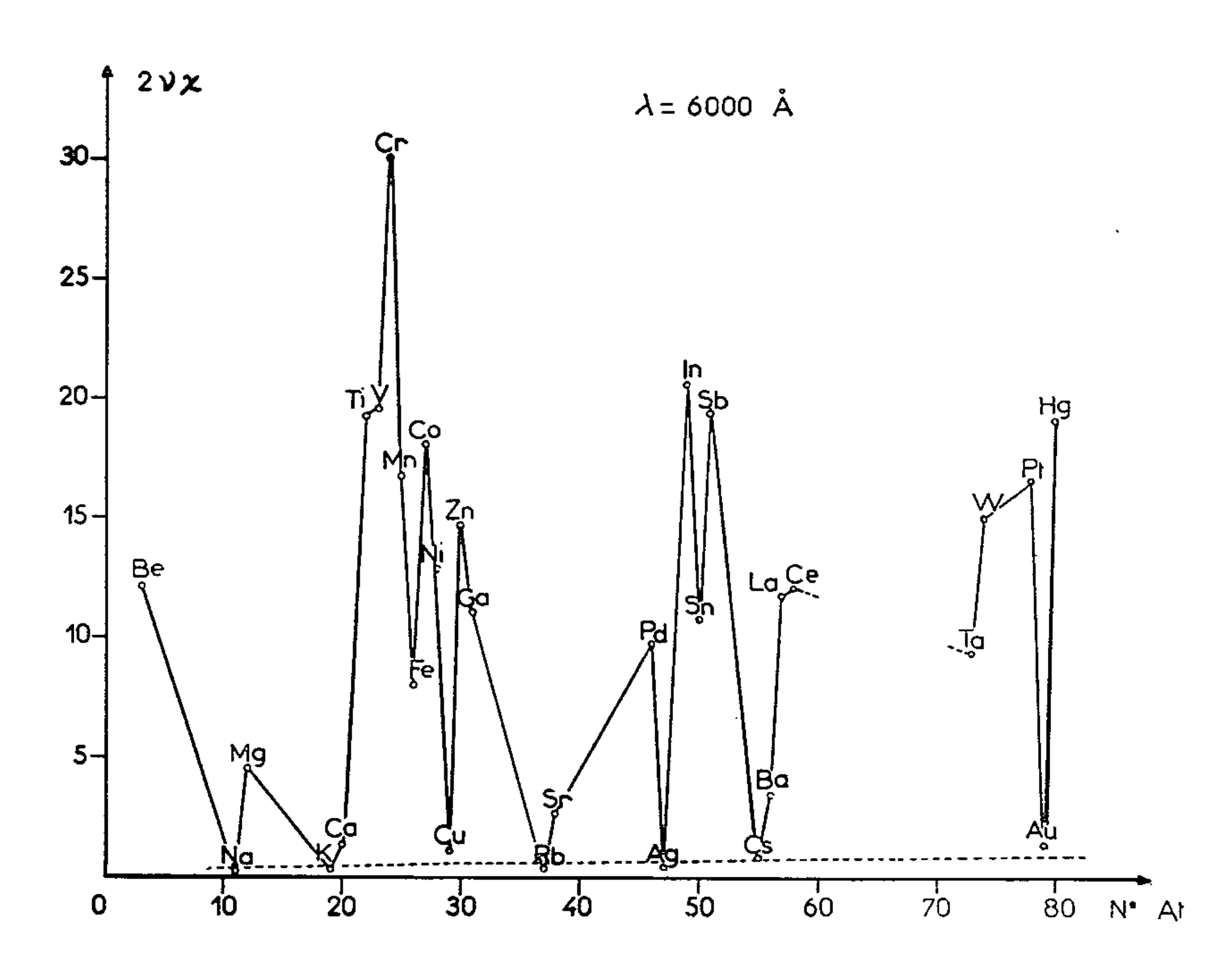


Fig. 2. — Absorption comparée des différents métaux de la classification périodique, pour la radiation de longueur d'onde 6 000 Å.

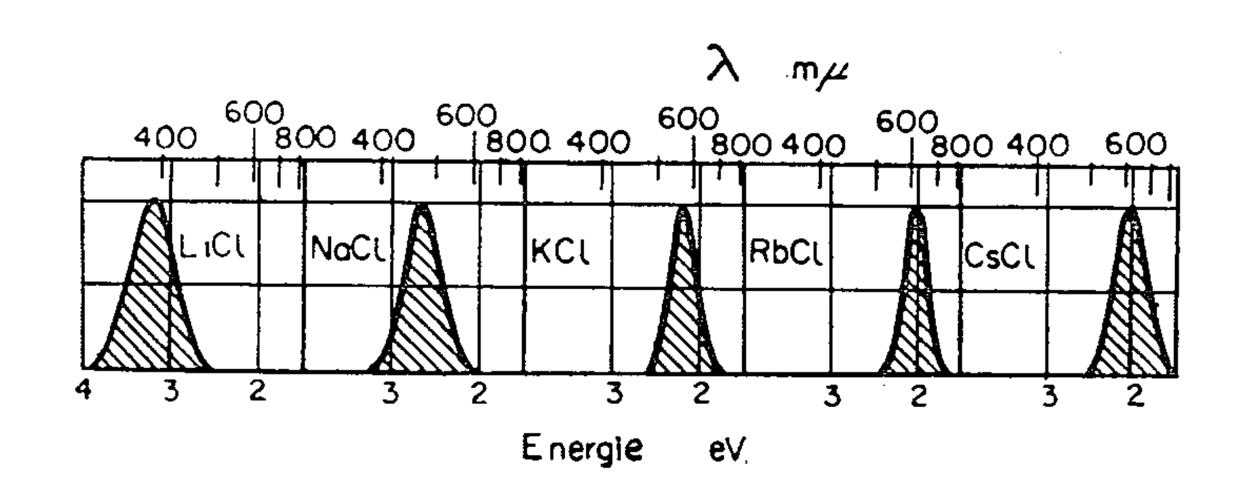


Fig. 3. — Bandes d'absorption de centres colorés de quelques chlorures alcalins (1).

et le francium dont l'étude expérimentale pose de sérieux problèmes, d'autre part de synthétiser deux phénomènes optiques qui n'ont en apparence aucun lien commun.

En effet, on sait qu'un cristal pur d'halogénure alcalin, transparent au rayonnement visible, peut devenir coloré par introduction d'impuretés chimiques convenables. On dit alors que le cristal possède des centres colorés. Ces derniers peuvent s'obtenir en soumettant par exemple

le cristal à une radiation ionisante, ou en le chauffant dans de la vapeur métallique. Dans tous les cas, on introduit un excès stœchiométrique de métal dans le diélectrique. Les figures 3 et 4 donnent l'allure des bandes d'absorption obtenues [(4), (5)].

Beaucoup de théories et de modèles ont été avancés pour expliquer cette anomalie optique. L'analogie des courbes des figures 3 et 4 avec celles relatives aux phénomènes d'absorption anormale mis en évidence sur les couches minces d'argent, d'or, de cuivre (2), et plus récemment de sodium (6) suggère d'utiliser les résultats fondamentaux de l'étude des couches minces, à celle des centres colorés.

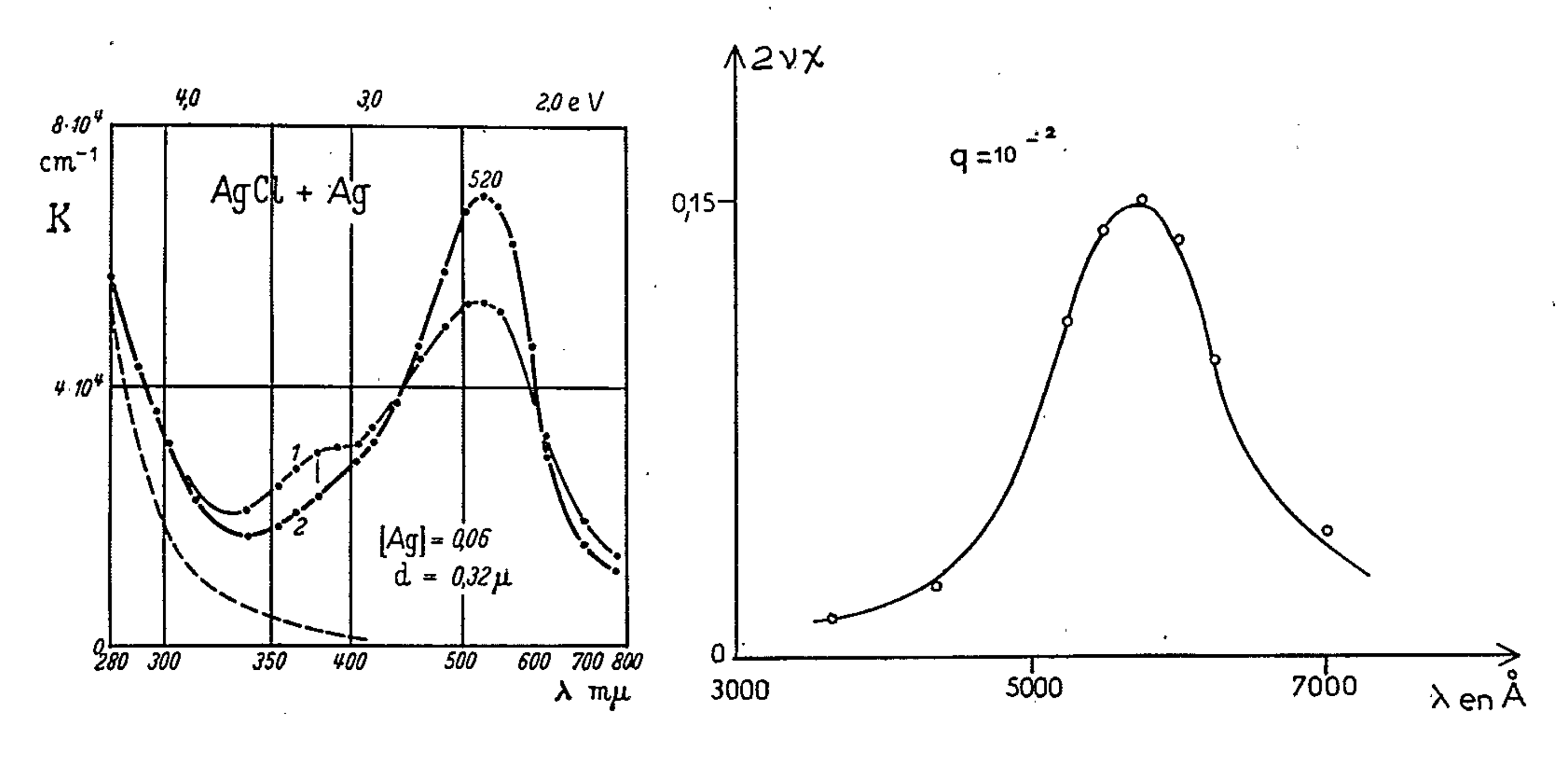


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Bandes d'absorption de centres colorés de chlorure d'argent obtenues par condensation à la température ambiante de chlorure d'argent et d'argent projetés simultanément par évaporation thermique (5).

Courbe 1 : Mesures effectuées immédiatement après condensation.

» 2 : Mesures effectuées 6 h après condensation.

Fig. 5. — Variations en fonction de la longueur d'onde de l'absorption d'une solution de particules sphériques de potassium, dans du chlorure de potassium.

En effet, une couche mince se présente comme un grand nombre de particules métalliques, répartis dans deux dimensions, baignant dans un diélectrique qui peut être l'air, le support, ou l'oxyde entourant les grains métalliques (7). On peut penser que ce modèle simple s'applique à *certains* centres colorés que nous considérerons donc comme une suspension de particules métalliques, baignant dans un diélectrique. Le fait qu'on ait une répartition bidimensionnelle de grains dans le cas des couches minces et tridimensionnelle dans le cas des centres colorés n'est pas gênant, si l'on se réfère aux travaux de Hampe (8). Cet auteur a en effet mis en évidence pour les suspensions colloïdales métalliques, des bandes d'absorption anormales identiques à celles trouvées sur les couches minces.

Il est alors facile, connaissant les constantes optiques du métal introduit en excès, de retrouver les bandes d'absorption relatives aux centres colorés. On peut pour cela utiliser la formule de Maxwell Garnett ([9]) :

$$\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} = q\frac{n_\infty^2 - n_0^2}{n_\infty^2 + 2n_0^2},$$

$n = \nu - J\varkappa$, indice d'une solution contenant des particules métalliques sphériques;

$n_\infty = \nu_\infty - J\nu_\infty$, indice du métal massif;

n_0^2, constante diélectrique du milieu entourant les particules;

q, coefficient de remplissage.

Cette formule permet de calculer les variations de l'absorption en fonction de la longueur d'onde d'une suspension de métal dans un diélectrique.

La figure 5 montre que la courbe obtenue est tout à fait analogue aux courbes de la figure 3.

Conclusion. — On peut donc envisager l'étude de certains diélectriques colorés, en liaison étroite avec celle de certains métaux, pris en couches minces, présentant une coloration similaire.

Cela doit permettre d'aborder sous un jour nouveau l'étude de divers phénomènes non éclaircis, notamment celui de la formation de l'image latente en photographie.

Rappelons à cet effet que Gurney et Mott ([10]) ont montré qu'un quantum de lumière correspondant à $\lambda = 4500$ Å, est absorbé par un cristal de bromure d'argent, et donne naissance à un trou et à un électron libre. Or $\lambda = 4500$ Å est justement la longueur d'onde de résonance mise en évidence sur des couches minces d'argent contenant des cristallites sphériques et étudiées à l'air ([11]).

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) G. Rasigni et P. Rouard, *J. Phys.*, 23, 1962, p. 221.

([2]) G. Rasigni, *Thèse* (*Revue d'Optique*, 41, 1962, p. 383-416, 566-584 et 625-649).

([3]) On appelle absorption la quantité $2\nu\varkappa$, partie imaginaire de la constante diélectrique $\varepsilon_r = n^2 = (\nu - J\varkappa)^2$, ν et $\varkappa$ étant respectivement les indices de réfraction et d'extinction.

([4]) R. W. Pohl, *Proc. Phys. Soc.*, 49, 1937, p. 3.

([5]) W. Kaiser, *Z. Physik*, 132, 1952, p. 497.

([6]) R. Blanc, R. Payan et R. Rivoira, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5504.

([7]) Pour des couches vaporisées sous un vide de 10^{-6} torr, il est difficile d'éviter l'oxydation superficielle de la couche.

([8]) W. Hampe, *Z. Physik*, 152, 1958, p. 476.

([9]) J. C. Maxwell Garnett, *Phil. Trans.*, [A], 203, 1904, p. 385.

([10]) R. W. Gurney et N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc.*, [A], 164, 1938, p. 151.

([11]) G. Rasigni, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1049.

([12]) *Tables de Lanbolt Börnstein.*

([13]) Otter, *Z. Physik*, 161, 1961, p. 163.

(*Laboratoire de Physique C. P. E. M.* 4, *Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille,* 3e, *Bouches-du-Rhône.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Recombinaison radiative dans les structures tunnel en couches minces.* Note (*) de M. **André Tosser**, Mlle **Monique Riols** et M. **Pierre Thureau**, transmise par M. Alfred Kastler.

Introduction. — Quelques auteurs ont déjà mentionné des émissions lumineuses accompagnant l'effet tunnel dans les structures aluminium/alumine/or en couches minces. Dans toutes ces expériences l'alumine est obtenue par oxydation anodique. Les effets lumineux paraissent associés à des phénomènes complexes d'instabilité électrique des structures [1]; ils se traduisent par une faible lueur verdâtre qu'accompagnent pour certaines valeurs du champ dans le diélectrique, des scintillations lumineuses [2]. La longueur d'onde et l'intensité de la luminance semblent identiques, que la structure tunnel soit polarisée en direct ou en inverse [2] par une tension continue ou alternative. Si le phénomène lumineux paraît voisin d'une électroluminescence par injection [2] il ne semble pas lié à un courant tunnel [1] ni à la présence d'une émission électronique (la structure fonctionnant en cathode froide). La luminance de couches plus épaisses d'alumine a déjà été étudiée en champ électrique continu et alternatif [3]. L'alumine sépare l'aluminium tantôt d'un électrolyte [3], tantôt d'une contre-électrode transparente et conductrice [4]. La présence d'un effet photovoltaïque est signalée [3]. Ce même effet se produit dans les structures aluminium/alumine/aluminium, lorsque l'alumine est obtenue par oxydation thermique [5] à température inférieure à 400°C.

Une Note précédente [6] a signalé l'existence d'une électroluminescence par injection et de scintillations lumineuses liées à des claquages partiels de l'alumine lors de l'émission électronique sous vide. Les mêmes phénomènes lumineux se produisant à l'air libre, une étude systématique en a été faite dans ces conditions à la température ambiante.

La méthode expérimentale a déjà été décrite. Les structures sont évaporées sur un support d'aluminium oxydé superficiellement en alumine, qui permet une meilleure dissipation thermique qu'un support en verre.

Résultats. — A. *Diode polarisée dans le sens direct.* — Dans le domaine de courant où le coefficient de transfert (rapport du courant d'émission électronique sous vide au courant tunnel) a une valeur élevée, on observe à l'air libre comme sous vide une faible émission lumineuse bleuâtre qui accompagne l'effet tunnel.

La luminance ne dépend pas de la fréquence de la tension de polarisation entre 0 et 1 kHz aux incertitudes d'expérience près et varie linéairement en fonction du courant tunnel.

En l'absence de scintillations donc de claquages, partiels de l'isolant, la diode cesse de conduire lorsque la contre-électrode d'or a disparu par évaporation au niveau de son raccordement avec la partie active.

B. *Diode polarisée dans le sens inverse.* — Des scintillations se produisent comme dans le sens direct. Elles ont même spectre et même loi de variation en fonction du courant. Le fonctionnement en régime de scintillation est très instable et précède de peu le claquage.

A des niveaux de tension moins élevés existe une faible émission lumineuse bleuâtre qui accompagne l'effet tunnel. La luminance L croît d'abord linéairement avec le courant tunnel et ne dépend pas de la fréquence de la tension de polarisation. Elle croît ensuite rapidement avec le courant tunnel suivant une loi du type $L = kI_T^{\alpha}$ (*fig.* 1).

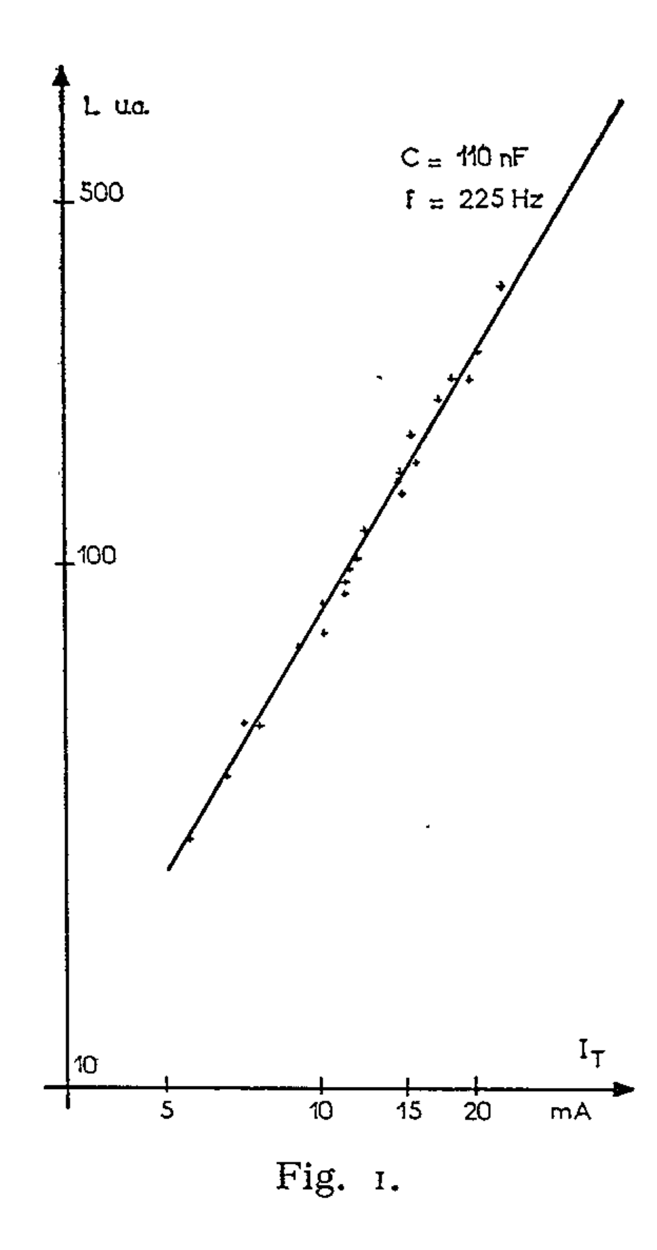


Fig. 1.

Dans ce domaine, la luminance est fonction linéaire de la fréquence f de la tension de polarisation. L'exposant α varie avec l'épaisseur de l'alumine et est indépendant de la fréquence f. Valant 1 pour des épaisseurs supérieures à 140 Å, il varie sensiblement comme $d^{-1,6}$ pour des épaisseurs plus faibles (*fig.* 2).

La courbe tunnel (I_T, V_T) ne présente pas de singularités dans le domaine où la luminance est fonction supralinéaire du courant.

C. *Variations transitoires du courant tunnel.* — Certains auteurs [(5), (7)], appliquant une tension continue constante ont fait apparaître un courant tunnel qui décroît avec le temps et se stabilise en 30 s environ. Nous n'avons pu mettre en évidence ce phénomène sur nos structures, par contre la superposition transitoire d'une tension continue inverse à une tension alternative provoque parfois l'apparition d'un courant « de fuite » qui déforme la courbe tunnel. A ce courant de fuite ne correspond aucune

luminance. La diode reprend le plus souvent son état initial si elle est soumise ensuite pendant quelques minutes à une tension directe.

CONCLUSION. — Les scintillations lumineuses sont accompagnées de phénomènes sonores (grésillements), caractéristiques de claquages partiels [(8), (9)]. La manifestation des claquages sur les courbes tunnel, en direct et en inverse, confirme cette hypothèse, déjà avancée lors d'une précédente Note (lorsque les diodes fonctionnaient sous vide) (6).

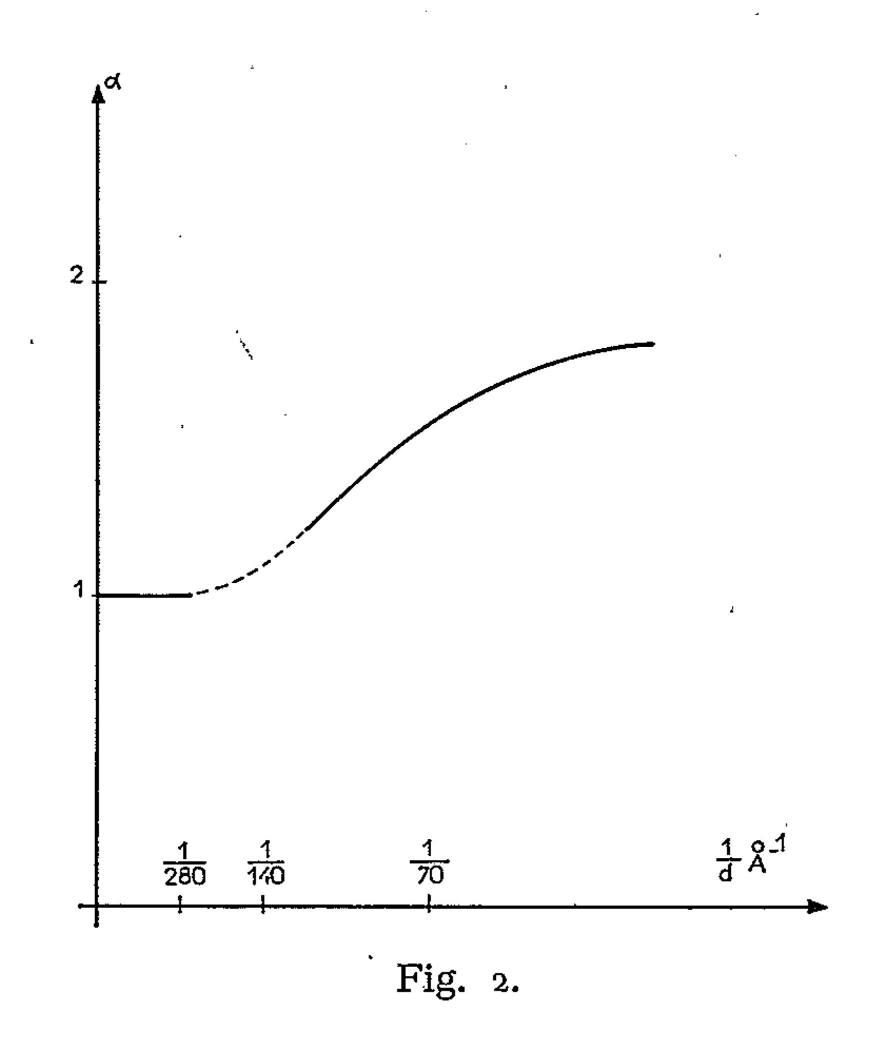


Fig. 2.

La loi de variation de la luminance bleuâtre en fonction du courant tunnel semble traduire une recombinaison radiative. Le faible flux lumineux et la destruction rapide des diodes par échauffement ne permet pas de faire une étude des spectres, donc de déterminer si la recombinaison se fait sur des impuretés de la bande interdite de l'alumine, ce qui est probable puisque celle-ci a au moins 6 eV de large (5).

Dans le domaine où la luminance est fonction supralinéaire du courant, une excitation directe des centres luminogènes par le champ électrique est probable; le champ électrique est en effet voisin dans ce cas de 10^{10} Vm^{-1}.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) LEBRUN, *Onde électrique*, 43, n° 439, 1963, p. 1022.
(2) KANTER et FEIBELMAN, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 3580.
(3) VANGEEL, PISTORIUS et BOUMA, *Phil. Res. Rep.*, 12, 1957, p. 465.
(4) WESOLOWSKI, *Act. Phys. Polon.*, 20, 1961, p. 303.
(5) FISMER et GIAEVER, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 172.
(6) A. TOSSER, M. RIOLS et P. THUREAU, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1498.
(7) POLLACK et MORRIS, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 1503.
(8) CHYNOWETH et MC KAY, *J. Appl. Phys.*, 30, 1954, p. 1811.
(9) CHYNOWETH et MC KAY, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 369.

(*Laboratoire de Physique expérimentale,*
Faculté des Sciences de Caen, Calvados.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Effets photoélectriques dans les structures à couches minces superposées métal-isolant-métal.* Note (*) de MM. **Marcel Rouzeyre** et **Bernard Pistoulet**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude photoélectrique des structures métal-isolant-métal permet de déterminer directement la hauteur de barrière dans l'isolant, ce qui n'est pas possible par l'étude seule des caractéristiques courant-tension; elle doit permettre en outre la mesure des libres parcours moyens d'électrons chauds dans les films métalliques minces.

Les phénomènes de conduction par effet tunnel à travers une mince couche isolante ont fait l'objet de nombreux travaux [(1) à (5)] au cours des dernières années. L'étude théorique [(6) à (9)] montre que la densité de courant dans une diode de structure métal-isolant-métal dépend de divers paramètres, masse effective de l'électron, épaisseur et hauteur de la barrière de potentiel dans l'isolant; la seule étude des caractéristiques courant-tension de ces structures ne permet pas de déterminer ces grandeurs.

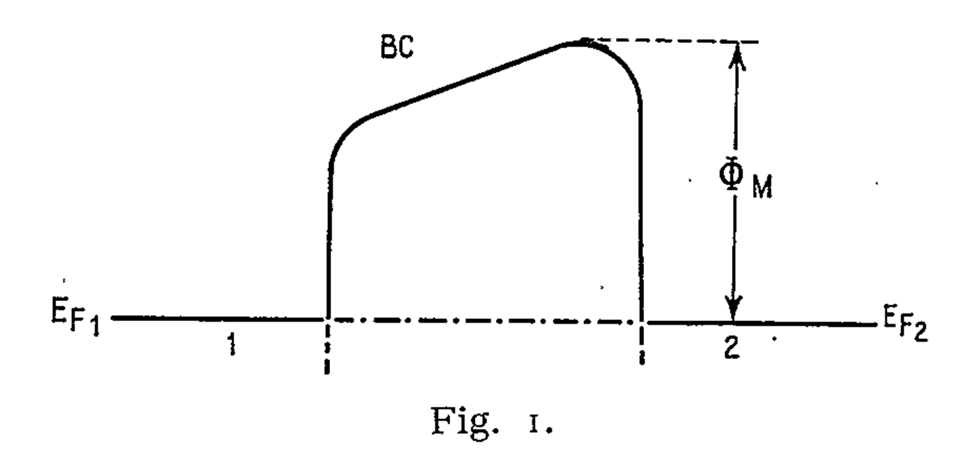


Fig. 1.

Par ailleurs, peu de travaux se rapportent à l'émission photoélectrique interne à travers une couche mince isolante séparant deux couches conductrices : Lucovsky et coll. (10) d'une part, et Shepard (11), d'autre part, ont travaillé sur ce sujet; les premiers utilisaient des films d'oxyde de 20 à 200 Å d'épaisseur, le second des films de 80 à 120 Å, c'est-à-dire suffisamment épais pour rendre à peu près inexistant le courant d'effet tunnel. Il en résulte que leurs résultats sont difficiles à rapprocher des études de caractéristiques de diodes tunnel.

Le but de nos expériences, rapportées ici, a été de déterminer par photoémission la hauteur de la barrière de potentiel dans l'isolant des diodes tunnel métal-isolant-métal, dont nous étudions par ailleurs la caractéristique électrique.

Nous avons travaillé sur des diodes de structure aluminium-alumine-argent et aluminium-alumine-aluminium dans lesquelles l'épaisseur

moyenne de la couche d'alumine, déterminée par mesure de capacité, reste comprise entre 20 et 35 Å.

L'une des couches métalliques, suffisamment mince pour que les électrons photoexcités puissent atteindre l'interface métal-isolant, est éclairée en lumière monochromatique modulée à 1200 p/s; ceci assure l'élimination des effets thermiques et facilite l'amplification des signaux (la tension de bruit à l'entrée de l'amplificateur est inférieure à 0,1 μV). On mesure la différence de potentiel apparaissant entre les deux couches métalliques, et l'on en déduit le courant photoélectrique, connaissant la caractéristique

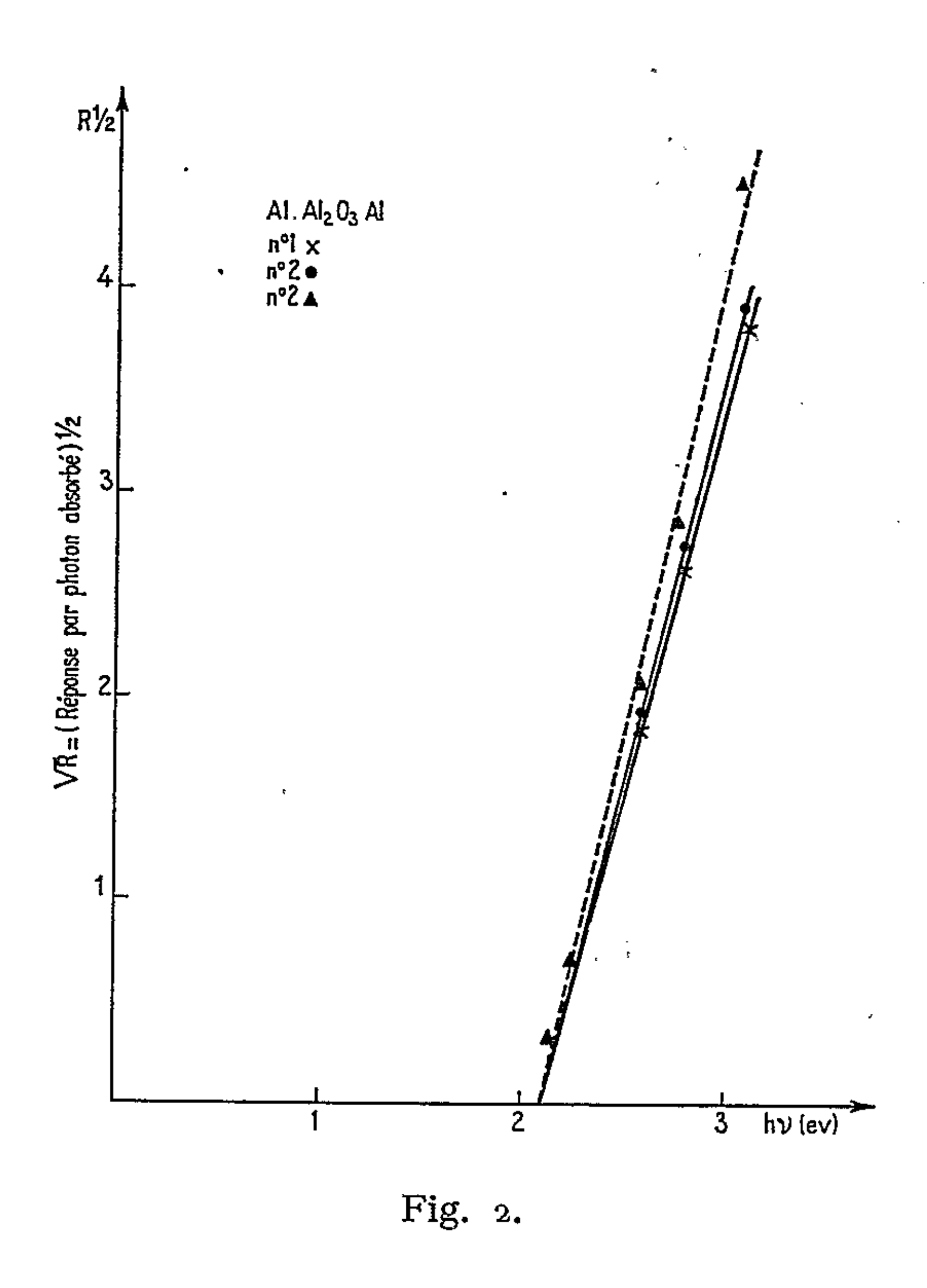


Fig. 2.

de la diode au voisinage de l'origine. Tant que l'énergie des photons incidents est inférieure à la hauteur maximale Φ_M de la barrière de potentiel dans l'isolant (*fig.* 1) la probabilité P(E) de transfert, à travers l'isolant, des électrons excités dans les électrodes métalliques reste négligeable, et le courant photoélectrique est sensiblement nul. Mais lorsque l'énergie $h\nu$ devient supérieure à Φ_M, la probabilité P(E) croît brusquement; les électrons excités dans l'électrode (1) diffusent vers l'électrode (2) et réciproquement.

Ces courants de sens inverse ont généralement des intensités différentes en raison des dissymétries du système, de sorte que pour $h\nu > \Phi_M$ on observe le passage d'un courant photoélectrique. La situation est analogue

à celle de l'émission photoélectrique dans le vide par un métal de travail de sortie Φ_M; Fowler ([12]) a montré dans ce cas, que le courant photoélectrique I par photon absorbé est très sensiblement proportionnel à $(h\nu - \Phi_M)^2$, tant que $h\nu$ n'est pas trop grand. Il suffit donc, pour déterminer le seuil d'émission ν_0 défini par $h\nu_0 = \Phi_M$, de porter $\sqrt{I}$ en fonction de $h\nu$ et de chercher l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses.

Les valeurs obtenues pour tous les échantillons d'une même préparation sont très voisines : les valeurs moyennes obtenues (*fig.* 2 et 3) sont égales à 2,25 eV pour 20 structures $Al-Al_2O_3-Ag$ et à 2,0 eV pour 20 structures $Al-Al_2O_3-Al$. Mais pour des préparations différentes effectuées dans un vide de 10^{-6} torr on note des écarts pouvant atteindre 1 V.

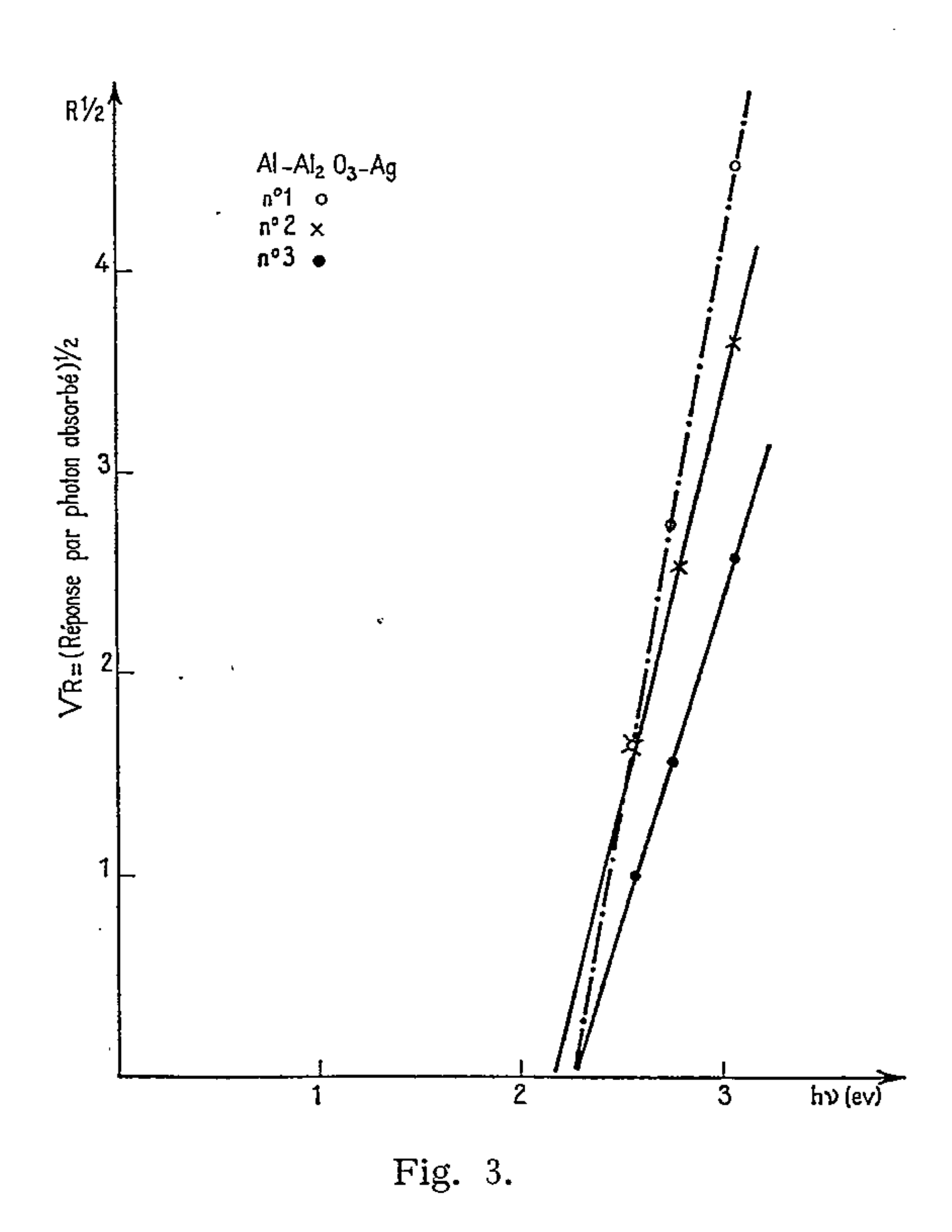


Fig. 3.

Enfin, les expériences de photoémission permettent de déterminer la longueur d'atténuation des électrons photoexcités, d'énergie donnée, dans les métaux. En effet, en supposant que P(E) a même valeur dans les deux sens, on trouve que le courant photoélectrique est proportionnel à

$$j \sim \frac{\alpha_1 L_1}{1 - \alpha_1 L_1}\left[e^{-\frac{l_1}{L_1}} - e^{-\frac{\alpha_1}{l_1}}\right] - \frac{\alpha_2 L_2 e^{-\alpha_1 l_1}}{1 + \alpha_2 L_2}\left[1 - e^{-(1+\alpha_2 L_2)\frac{l_2}{L_2}}\right],$$

où α_1, α_2 sont les coefficients d'absorption des deux métaux pour la radiation de fréquence ν, L_1 et L_2 les longueurs d'atténuation des électrons

d'énergie $(h\nu + E_F)$, l_1 et l_2 les épaisseurs des deux films métalliques. Ce dernier point fera l'objet d'une communication ultérieure.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

(1) MEAD, *Proc. I. R. E.*, 48, 1960, p. 359.
(2) FISCHER et GIAVER, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 172.
(3) SPRATT, SCHWARZ et KANE, *Phys. Rev. Lett.*, 6, 1961, p. 341.
(4) LEBRUN, *Onde Électrique*, 43, 1963, p. 1022.
(5) PISTOULET, ROUZEYRE et BOUAT, *Onde Électrique*, 453, 1964, p. 1297.
(6) SOMMERFELD et BETHE, *Handbuch der Physik*, 24, n° 2, 1933, p. 450.
(7) HOLM, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 569.
(8) STRATTON, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1962, p. 1177.
(9) SIMMONS, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 2581.
(10) LUCOVSKY, REPPER et LASSER, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 7, 1962, p. 399.
(11) SHEPARD, *J. Appl. Phys.*, 36, 1965, p. 796.
(12) FOWLER, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 45.

(*Centre d'Études d'Électronique des Solides*
de la Faculté des Sciences, Chemin des Brusses, Montpellier, Hérault.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Comparaison du spectre d'absorption infrarouge et du spectre de fluorescence, dans la région du visible, d'un monocristal de* $AlLaO_3$ *dopé au praséodyme.* Note (*) de Mme **Françoise Martin-Brunetière**, présentée par M. Jean Lecomte.

La connaissance des niveaux d'absorption dans le visible (1) et l'étude des niveaux d'absorption dans l'infrarouge permettent l'attribution de raies de fluorescence observées. Certains résultats sur la décomposition Zeeman des niveaux sont donnés à partir des spectres de fluorescence.

Nous avons obtenu les spectres de fluorescence de monocristaux de $AlLaO_3$ dopés au praséodyme (0,5 %), en travaillant en lumière polarisée (π désigne la composante du champ électrique parallèle, et σ la composante perpendiculaire à l'axe ternaire du cristal), dans le domaine du visible, et à des températures allant de 77° K jusqu'à 1,7° K (hélium sous pression réduite). Les sources utilisées sont, d'une part, une lampe au xénon dont certaines raies d'émission, très intenses, gênent la lecture des raies de fluorescence, et, d'autre part, une lampe à arc de zirconium. Les résolvances des deux spectrographes utilisés sont environ de 7 000 et 90 000. Nous avons observé le spectre de Zeeman pour un champ magnétique de 38 000 Ø; la largeur souvent importante des raies masque un certain nombre de décompositions.

Les enregistrements du spectre infrarouge ont été réalisés, pour la région allant du visible à 4 000 cm^{-1} (T = 77° K), sur un appareil Cary 14 à la Compagnie Générale d'Électricité (Marcoussis), et, pour la région allant de 4 000 à 1500 cm^{-1} (T = 300° K), sur un spectrophotomètre Beckman. Ces expériences concernent des lames polycristallines dopées à 0,5 % de praséodyme. Le dépouillement d'un tel spectre a permis d'identifier une partie des raies obtenues par fluorescence. Dans le tableau I, nous avons relevé les fréquences des raies infrarouges σ, leurs longueurs d'onde λ, leurs intensités I, et les attributions les plus probables si l'on tient compte des ordres de grandeurs des niveaux de l'ion libre Pr^{3+} donnés par Sugar (2). Dans le tableau II sont consignés de gauche à droite, pour une température de 77° K : notre notation des raies de fluorescence r_i, leurs fréquences σ, leurs longueurs d'onde λ, les intensités des composantes π et σ, les transitions probables, les positions σ' des sous-niveaux inférieurs correspondants, et enfin, les fréquences σ'' du spectre infrarouge à partir desquelles nous établissons les attributions des transitions de fluorescence. La figure représente l'enregistrement densitométrique du spectre photographique en lumière non polarisée et à 77° K. Les déplacements des raies en fonction de la température sont peu importants entre 77 et 1,7° K, de même que les modifications de largeur et d'intensité.

TABLEAU I.

σ (cm⁻¹).	λ (Å).	I.	Transitions probables.	σ (cm⁻¹).	λ (Å).	I.	Transitions probables.
10 438	0,9578	tf		5 281	1,8931	tf	
10 072	0,9926	tf	$^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$	5 248	1,9050	f	$^3H_4 \rightarrow {}^3F_2$
9 694	1,0313	tf		5 107	1,9577	tf	
				5 056	1,9771	tf	
7 195	1,3895	tf					
7 098	1,4084	TF		4 890	2,0445	tf	
7 066	1,4149	tf		4 842	2,0648	tf	
6 998	1,4285	tf					
6 903	1,4483	F		4 432	2,2557	tf	
6 780	1,4745	tf		4 321	2,3087	f	$^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$
6 689	1,4945	f		4 264	2,3447	F	
6 677	1,4974	tf	$^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$	4 086	2,4467	tf	
6 593	1,5162	tf	et				
6 510	1,5357	f	$^3H_4 \rightarrow {}^3F_3$	2 665	3,7513	tf	
6 495	1,5392	TF		2 241	4,4610	tf	$^3H_4 \rightarrow {}^3H_5$
6 488	1,5409	TF		2 019	4,9515	tf	
6 462	1,5471	tf					
6 386	1,5655	f					
6 321	1,5816	f					
6 307	1,5852	f					
6 204	1,6113	tf					

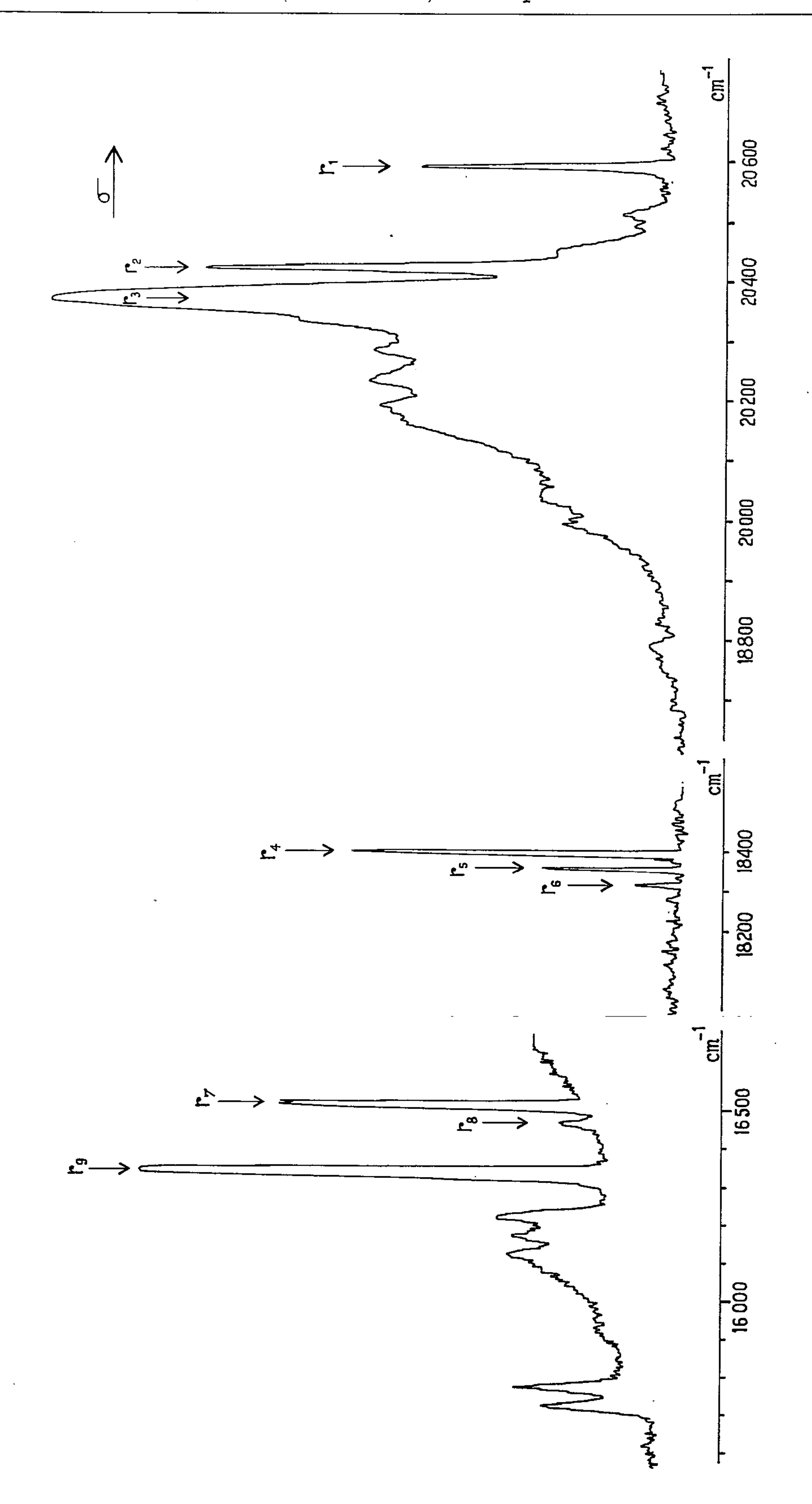
Notions des intensités : TF, très forte; F, forte; f, faible; tf, très faible.

TABLEAU II.

	σ (cm⁻¹).	λ (Å).	I. π.	I. σ.	Transitions probables.	σ′ (cm⁻¹).	σ″ (cm⁻¹).
r_1....	20 594	4 854,4	–	tf	$^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$	0	
r_2....	20 425	4 897	–	f	$^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$	179	179 (vis)
r_3....	20 365	4 909	TF	TF	$^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$	229	229 (vis)
r_4....	18 394	5 435	f	F			
r_5....	18 360	5 445	tf	f			
r_6....	18 326	5 455	f	–			
r_7....	16 509	6 056	F	f	$^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$	4 085	4 086
r_8....	16 465,5	6 072	tf	tf	$^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$	228,5	229 (vis)
r_9....	16 330	6 122	f	F	$^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$	4 264	4 264
r_{10}...	15 311	6 529	f	f	$^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$	5 283	5 281
r_{11}...	14 104	7 088	tf	–	$^3P_0 \rightarrow {}^3F_3$, $^3F_4$	6 488	6 488
r_{12}...	13 900 (±3)	7 192	tf	tf	$^3P_0 \rightarrow {}^3F_3$, $^3F_4$	6 694	
r_{13}...	13 678 (±5)	7 309	–	tf	$^3P_0 \rightarrow {}^3F_3$, $^3F_4$	6 916	
r_{14}...	13 512 (±5)	7 399	tf	tf	$^3P_0 \rightarrow {}^3F_3$, $^3F_4$	7 082	
r_{15}...	13 495	7 408	tf	–	$^3P_0 \rightarrow {}^3F_3$, $^3F_4$	7 099	7 098

Notations d'intensités : TF, très forte; F, forte; f, faible; tf, très faible; (vis), fréquences obtenues à partir du spectre d'absorption visible.

Nous avons déjà observé les raies r_1, r_2 et r_3 en absorption [1] et, dans l'hypothèse d'une symétrie ternaire au site de l'ion Pr^{3+}, nous avions attribué r_1 à une transition entre un sous-niveau (de symétrie E) du


σ
r1
r2
r3
r4
r5
r6
r7
r8
r9
20 600
20400
20200
20000
18800
cm-1
18400
18200
cm-1
16500
16 000
cm-1

niveau fondamental $^3H_4$ et le seul niveau (de symétrie A) de $^3P_0$. En fluorescence, nous attribuons aussi r_2 et r_3 à des transitions entre le niveau excité $^3P_0$ et deux composantes de $^3H_4$ situées à 179 et 229 cm^{-1} au-dessus du sous-niveau le plus bas. Remarquons que r_3 est la raie la plus intense du spectre (*cf.* figure); elle s'accompagne, vers les basses fréquences, d'une série de raies à peu près équidistantes ayant l'allure de satellites vibrationnels. De semblables séries de raies se trouvent aussi au voisinage de la raie r_9 et, avec une très faible intensité, vers les hautes fréquences, au voisinage de r_6. Ces satellites s'observent de la température ordinaire à 1,7°K.

En ce qui concerne les raies r_4, r_5 et r_6, nous pouvons les attribuer à des transitions $^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$, auquel cas nous obtenons respectivement 2 200, 2 234 et 2 268 cm^{-1} comme positions (σ') des sous-niveaux correspondants de $^3H_5$; dans ce domaine, nous trouvons une raie du spectre infrarouge à une fréquence (σ'') de 2 240 cm^{-1}, cette raie est faible et très large (environ 80 cm^{-1}), ce qui peut expliquer l'absence de concordance des fréquences σ' et σ'' dans ce cas. Pour ces raies, étant donné l'ordre de grandeur de leurs fréquences, une autre possibilité serait de les attribuer à des transitions $^3P_2 \rightarrow {}^3H_6$; mais, dans cette hypothèse, aucune concordance de fréquence ne s'observe avec les spectres d'absorption infrarouge. Nous proposons, pour ces raies r_7 à r_{15}, les attributions figurant dans le tableau II. La décomposition du spectre par effet Zeeman (jusqu'à r_{14} y compris) nous conduit aux résultats suivants pour les raies les plus fines du spectre (r_1 et r_6 sont trop faibles; r_2, r_3, r_8, r_{10} et r_{11} trop larges pour que nous puissions en tirer des résultats) : r_4 et r_5 se séparent chacune en deux composantes; nous en déduisons directement, dans l'hypothèse de transitions $^3P_0 \rightarrow {}^3H_5$, les valeurs du facteur de séparation spectroscopique des sous-niveaux (de symétrie E) correspondants de $^3H_5$: $g(r_4) \simeq 2{,}1$ et $g(r_5) \simeq 3{,}7$ (unités de Lorentz), r_7 et r_9 sont les raies les plus fines du spectre ($\simeq 1$ cm^{-1} à 4°K), nous les attribuons à des transitions $^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$; seule r_9 se décompose, d'où nous tirons comme valeurs de g des sous-niveaux correspondants de $^3H_6$: $g(r_7) \simeq 0$ et $g(r_9) \simeq 1{,}4$.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) F. Martin-Brunetière et R. Jansen, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2629.
(2) J. Sugar, *Phys. Rev. Lett.*, 14, 1965, p. 731.

(*Laboratoire A. Cotton, C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

LUMINESCENCE. — *Influence de l'induction lumineuse dans les émissions de résonance.* Note (*) de MM. **Gabriel Monod-Herzen** et **Loïc Langouet**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans la démonstration qu'il a donnée en 1917 de la formule de Planck, Einstein admet que tous les échanges d'énergie entre matière et rayonnement, qui ne comportent ni ionisation ni phénomènes photochimiques, se répartissent en trois catégories : absorption, émission induite et émission spontanée. Les taux des deux premiers de ces échanges sont proportionnels au flux de la lumière excitatrice, alors que celui du dernier en est indépendant.

Cette hypothèse étant générale doit s'appliquer aux luminescences, particulièrement quand celles-ci sont des résonances; mais il est alors nécessaire de préciser que l'émission induite est due, non seulement à la lumière incidente, mais aussi à l'émission de fluorescence elle-même.

Si l'on appelle I l'intensité de l'excitation extérieure, I' celle de la fluorescence et A, B, C trois constantes, la variation avec le temps du nombre n^* des centres luminogènes excités est

$$\frac{dn^*}{dt} = -An^* - Cn^*(I + I') + BnI.$$

Si N est le nombre total des centres luminogènes irradiés, n celui des centres non excités et K une nouvelle constante, on a

$$I' = -K\frac{dn^*}{dt}, \qquad N = n + n^*$$

et la relation précédente s'écrit

$$\frac{dn^*}{dt}(1 - CKn^*) = -n^*[A - I(C + B)] + BNI.$$

Si le rayonnement excitateur est interrompu à l'instant $t = 0$, I devient et reste nul, et la relation générale qui précède se réduit à

$$\frac{1}{n^*}\frac{dn^*}{dt}(1 - CKn^*) = -A, \tag{1}$$

équation qui s'intègre terme à terme et donne

$$\operatorname{Log}\frac{n^*}{n_0^*} - CK(n^* - n_0^*) = -At \tag{2}$$

En posant

$$y = CKn^* \quad \text{et} \quad y_0 = CKn_0^*, \tag{3}$$

l'identité

$$\operatorname{Log} a e^{-a} \equiv \operatorname{Log} a - a$$

permet de mettre la relation (2) sous la forme

$$y e^{-y} = y_0 e^{-y_0} e^{-At}$$

qui, avec les expressions (3), définit n^* pour chaque valeur de t.

La probabilité instantanée de désactivation, égale, par définition, à $(1/n^*) (dn^*/dt)$, est une constante (égale à — A), si l'induction lumineuse est négligeable, alors que, si cette induction est notable, elle varie avec le temps suivant la relation (1) et tend asymptotiquement vers — A, quand t croît indéfiniment.

(*) Séance du 2 août 1965.

(*Laboratoire de Luminescence,*
Faculté des Sciences de Rennes, Ille-et-Vilaine.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Analyse de la diffusion élastique des particules α sur des noyaux légers à l'aide de potentiels optiques.* Note (*) de MM. **Claude Fayard, Georges-Henri Lamot, Edgard El-Baz** et **Joseph Lafoucrière**, présentée par M. Francis Perrin.

En vue de déterminer des paramètres de potentiels optiques pour la diffusion élastique de particules α, on a analysé des distributions angulaires obtenues sur les noyaux légers suivants : ^{16}O, ^{20}Ne, ^{24}Mg, ^{28}Si à 28,5 MeV. Les courbes ont été optimisées par une méthode de χ_2.

Dans le cadre d'une étude des processus d'interaction directe au moyen de la méthode dite « Distorted Wave Born Approximation », nous avons analysé des résultats d'expériences de diffusion élastique de protons, deutons, neutrons et particules α sur un certain nombre de noyaux légers. Nous nous bornerons ici aux particules α.

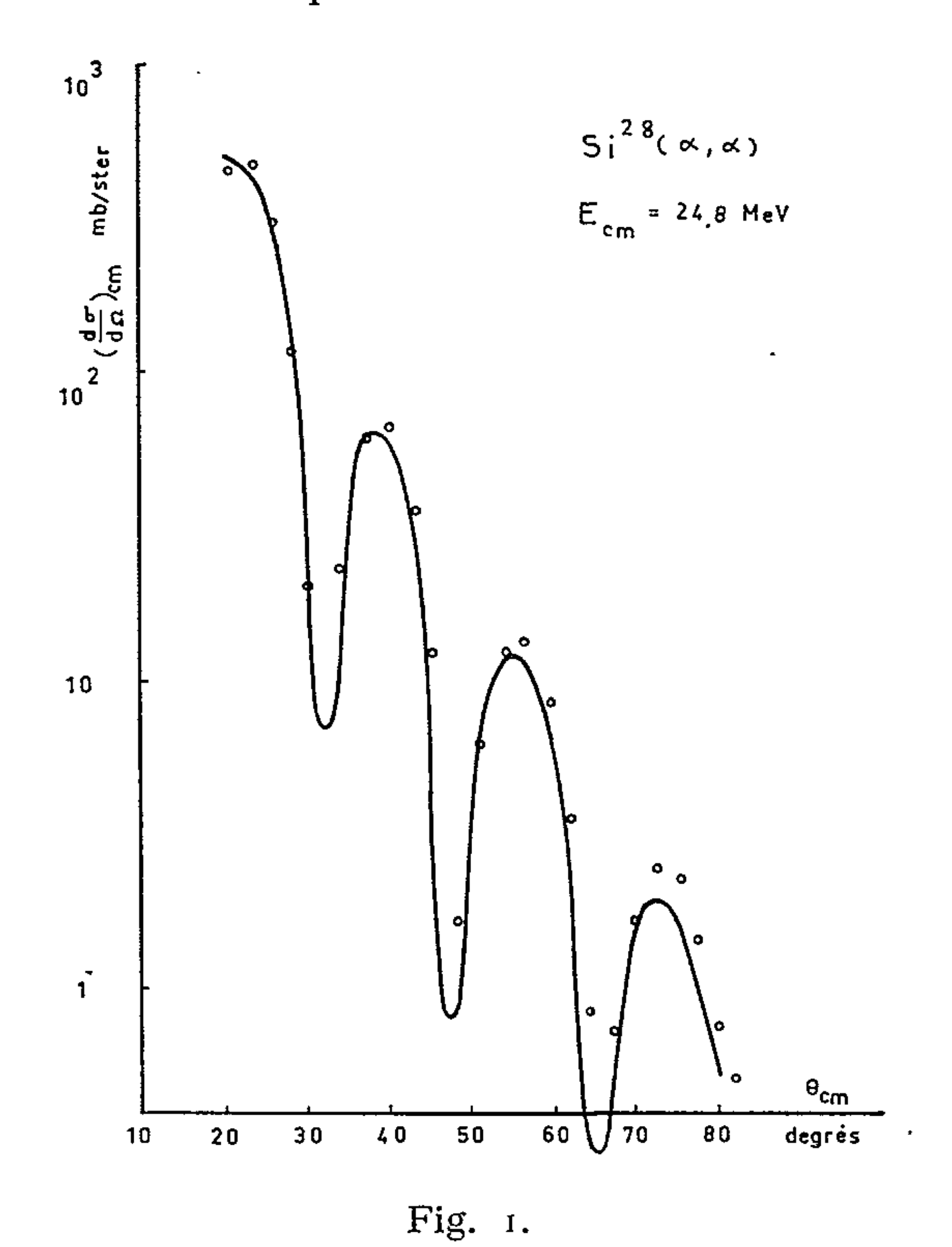


Fig. 1.

Les courbes expérimentales de distributions angulaires dont nous avons disposé, ont été établies récemment par J. Kokame, K. Fukunaga, H. Nakamura et N. Inoue (1). Elles concernent la diffusion élastique de particules α, dont l'énergie est de 28,5 MeV dans le système du laboratoire sur les noyaux suivants : oxygène 16, néon 20, magnésium 24 et silicium 28. Les sections efficaces différentielles sont données entre 0 et 90° dans le système du centre de masse. Les auteurs en ont proposé une interpré-

tation en termes du modèle de Blair simple avec comme objectif principal la vérification de la règle des phases. Nous avons repris les calculs dans un esprit un peu différent : il s'agissait de déterminer les paramètres d'un potentiel optique susceptible d'être transposé dans une méthode « DWBA » utilisable dans le cas d'une collision de réarrangement.

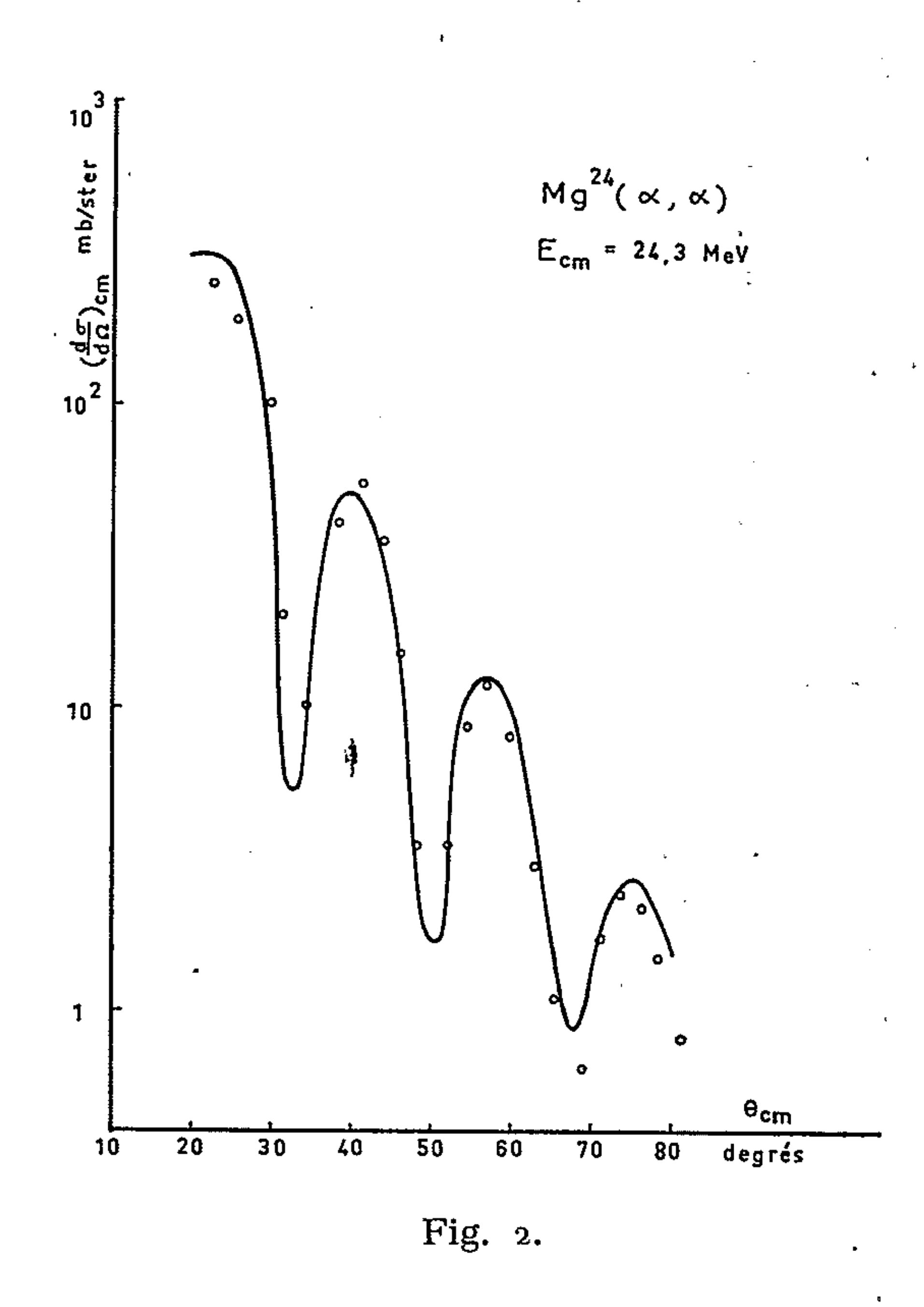


Fig. 2.

Les résultats de Kokame et coll. ont donc été analysés à l'aide de potentiels du type Wood-Saxon de la forme

$$V(r) = U f(r) + iW g(r),$$

où

$$f(r) = g(r) = \left[1 + \exp\left(\frac{r - r_0}{a}\right)\right]^{-1},$$

avec :

r_0, rayon nucléaire du noyau-cible;

a, portée du puits.

Il s'agit alors de déterminer pour chaque noyau le groupe des quâtre paramètres $aUWr_0$ le mieux adapté.

Nous avons, bien entendu, tenu compte de l'interaction coulombienne sous la forme suivante :

$$V_c(r) = \frac{ZZ' e^2}{2R_c}\left(3 - \frac{r_2}{R_c^2}\right) \quad \text{si} \quad r \leq R_c;$$

$$V_c(r) = \frac{ZZ' e^2}{r} \quad \text{si} \quad r \geq R_c,$$

où :

$R_c = r_{0c} A^{1/3} . 10^{-13}$ cm;

$r_{0c} = 1{,}25$ fm. (rayon coulombien du noyau cible);

A, masse du noyau-cible.

L'équation de Schrödinger radiale comportant les potentiels optique et coulombien est intégrée par la méthode de Runge-Kutta sur calculatrice CAE 510, dans toute la zone d'action du potentiel nucléaire. La solution trouvée est alors raccordée à la forme asymptotique :

$$\Psi_{r \to \infty}(r) = F_l(r) + C_l[G_l + i F_l(r)],$$

où F_l et G_l sont respectivement les fonctions coulombiennes régulière et irrégulière. C_l est un coefficient dépendant de l. Les fonctions de Coulomb ont été tabulées grâce à un calcul préliminaire (2).

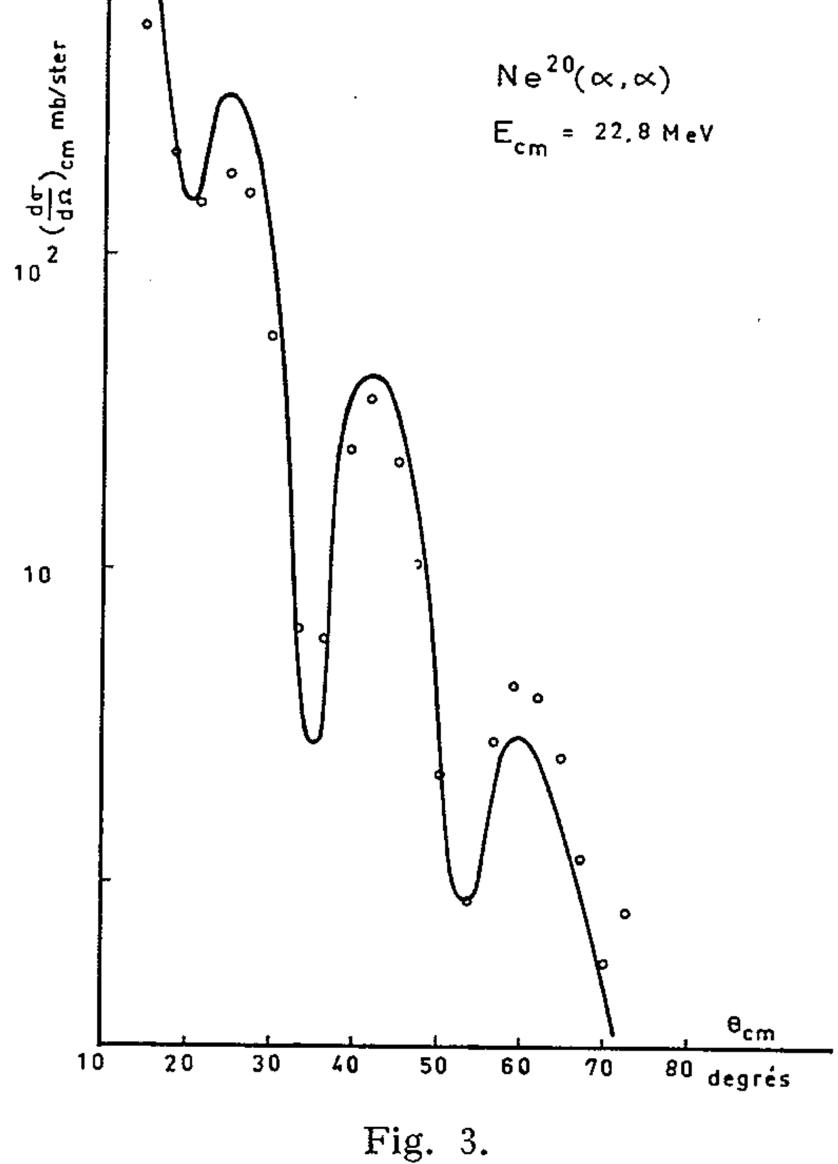


Fig. 3.

On constate, dans ces conditions, que les sections efficaces différentielles trouvées sont peu sensibles aux variations de U et W, mais, par contre, dépendent beaucoup de celles des distances a et r_0. Une valeur théorique $\sigma^{th}(\theta_i)$ étant alors calculée, on se fixe r_0 et l'on détermine les valeurs des paramètres aU et W qui minimisent :

$$\chi^2 = \sum_i \frac{\sigma^{th}(\theta_i) - \sigma^{ex}(\theta_i)}{\Delta\sigma^{ex}(\theta_i)},$$

où $\sigma^{ex}(\theta_i)$ représente la section efficace différentielle théorique et $\Delta\sigma^{ex}(\theta_i)$ sa déviation standard.

Pour des questions de capacité de la calculatrice, la marche du programme est semi-automatique. On se fixe un domaine de variation des paramètres, on les fait varier avec un pas donné et l'on imprime la valeur de χ^2 à chaque tour. Après avoir obtenu le minimum dans l'espace des aUW, on ajoute la phase de la courbe théorique sur les points expérimentaux en faisant varier r_0. Le tableau nous donne les valeurs optimisées.

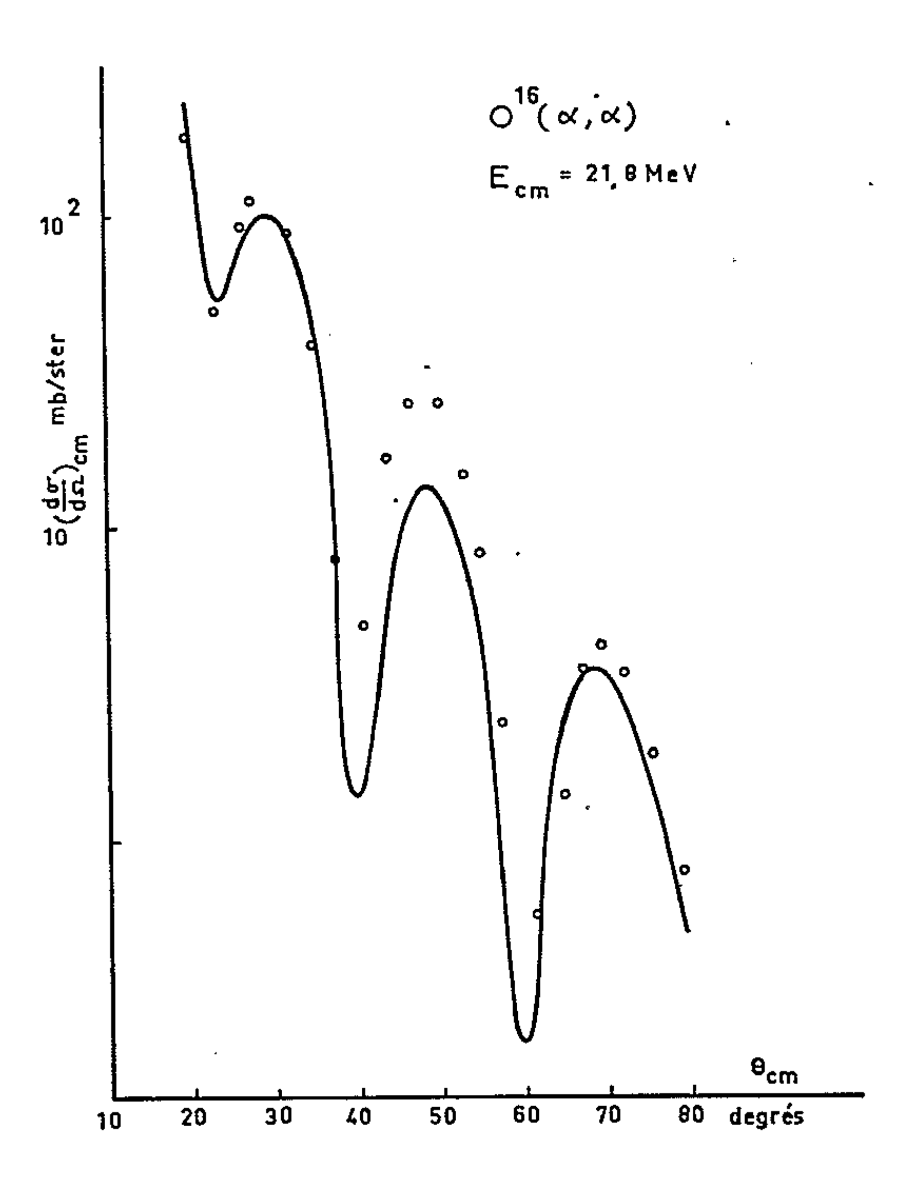


Fig. 4.

L'ajustement des courbes théoriques (*fig.* 1, 2, 3, 4) affirme la supériorité du potentiel optique sur le simple modèle de Blair.

Noyau.	E_α (CM) (MeV).	a (Fermi).	U (MeV).	W (MeV).	r_0 (Fermi).
^{28}Si.............	24,8	0,52	— 50	— 9	1,72
^{24}Mg............	24,3	0,51	— 54	— 9.5	1,75
^{20}Ne............	22,8	0,58	— 48	— 7.6	1,8
^{16}O.............	21,8	0,53	— 36	— 14	1.73

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) J. Kokame, K. Fukunaga, H. Nakamura et N. Inoue, *J. Phys. Soc. Japan*, 20, n° 4, 1965, p. 475.

(2) Melkanoff, Nodvik, Saxon et Cantor, *A Fortran program for elastic scattering analyses with the nuclear optical model*, University of California Press, 1961.

(*Institut de Physique nucléaire de Lyon,*
43, *boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Isotopes légers du polonium produits par réactions nucléaires par ions de carbone 12 sur le platine.* Note (*) de Mlle **Colette Brun**, MM. **Yvon le Beyec** et **Marc Lefort**, transmise par M. Francis Perrin.

Les isotopes 199 à 202 du polonium ont été produits par réactions d'ions carbone, C^{4+}, accélérés, sur une cible de platine. On a montré que les raies α de 5,67 et 5,77 MeV provenaient de l'isotope 201 pour lequel on a mis en évidence deux niveaux isomériques. D'après la comparaison des sections efficaces, on a trouvé qu'une énergie moyenne de 5 à 6 MeV par neutron émis était nécessaire pour que les conditions les plus favorables d'une réaction (C, *xn*) soient atteintes.

Au cours d'un travail publié récemment [1], les isotopes 202 à 198 du polonium ont été produits par réactions (*p*, *xn*) sur le bismuth. Grâce à l'étude des fonctions d'excitation des réactions (*p*, 8*n*) à (*p*, 12*n*), des rectifications ont été apportées aux données existantes sur les modes de désintégration de ces isotopes. Nous avons pu montrer en particulier que, contrairement aux données des tables, les deux raies α de 5,67 et 5,77 MeV devaient être attribuées à deux isomères de ^{201}Po dont les périodes étaient respectivement de 16 et 9 mn. La raie de 5,85 MeV devait être assignée exclusivement à ^{200}Po. Enfin, ^{199}Po comportait également deux isomères avec des énergies de raies α de 5,93 et 6,04 MeV. Quelque temps plus tard, E. Tielsch [2] a constaté, à l'aide d'un séparateur d'isotopes électromagnétique, le même désaccord que nous par rapport aux données des tables.

L'obtention toute récente d'un faisceau d'ions lourds $^{12}C^{4+}$ au cyclotron à énergie variable de l'Institut d'Études Nucléaires des Facultés de Paris et Orsay construit à Orsay [3], nous a permis de bombarder une cible de platine et d'étudier les réactions Pt (^{12}C, *xn*), induites par des ions carbone d'environ 90 MeV.

Au cours de processus très différents de ceux induits par les protons sur le bismuth, les poloniums 202, 201 et 200 ont été ainsi produits. A la limite, la réaction ^{194}Pt (^{12}C, 7 *n*) ^{199}Po a été décelée grâce à la raie α de 6,04 MeV de cet isotope, mais la faible intensité observée indique qu'on se trouve très près du seuil.

1. *Identification des isotopes de polonium par les raies α.* — Après dissolution de la cible de platine par l'eau régale, on a déposé le polonium sur lame d'argent et la spectrométrie α a été effectuée à l'aide de détecteurs solides à barrière de surface de très bonne résolution. Comme au cours de notre précédent travail utilisant un faisceau de protons, les intensités des raies α indiquées dans le tableau I ont été mesurées. Nous avons pu montrer alors que l'isotope 201 se désintégrait en émettant deux rayonnements α, l'un de 5,67 MeV, et l'autre de 5,77 MeV, avec deux périodes différentes de 15,8 ± 0,4 mn et de 9 ± 0,2 mn. En effet, le rapport des intensités de ces deux raies I (5,77 MeV)/I (5,67 MeV) a été trouvé voisin

de 2,5, valeur que nous avions obtenue tout au long de la fonction d'excitation de la réaction ^{209}Bi (p, 9 n) ^{201}Po. Au contraire, le rapport obtenu pour I (5,85 MeV)/I (5,77 MeV) a été de 0,5, alors que sa valeur variait de 0 à environ 4 selon l'énergie d'excitation induite par protons. Il se confirme donc bien que la raie de 5,77 MeV est liée à l'isotope 201 et non à l'isotope 200.

TABLEAU I.

Isotopes du polonium formés par ions lourds.

Isotopes Po.	Réactions de formation par proton.	Réactions de formation par ^{12}C.	E_α (MeV).	$T_{1/2}$ (mn).
202	Bi (p, 8n)	^{194}Pt (C, 4n) ^{195}Pt (C, 5n) ^{196}Pt (C, 6n)	5,57	44
201^m	Bi (p, 9n)	^{194}Pt (C, 5n) ^{195}Pt (C, 6n)	5,57	9
201			5,67	15,8
200	Bi (p, 10n)	^{194}Pt (C, 6n)	5,85	11,4

De plus, le fait que les intensités des deux raies α correspondant aux deux isomères de ^{201}Po restent dans le même rapport que pour le bombardement par protons indique que les sections efficaces de formation de ces deux isomères *ne sont pas influencées par le moment angulaire élevé* du noyau composé ^{206}Po. Ceci semble montrer que les spins des deux niveaux sont très voisins, compte tenu de ce que le niveau fondamental n'est que partiellement issu de la désexcitation du niveau d'énergie plus élevée. J. M. Alexander et G. N. Simonoff [4] ont montré que, dans le cas de la formation de deux isomères d'un même noyau, celui de spin le plus élevé était favorisé. En effet, la désexcitation d'un noyau composé disposant d'un grand moment angulaire — comme c'est le cas lorsque le projectile a une masse importante — évacue plus rapidement l'énergie que le moment angulaire car les neutrons évaporés ne peuvent pas emporter de grands moments angulaires. En fin de désexcitation, les noyaux résiduels de grands moments angulaires intrinsèques sont donc produits plus facilement. La non-observation d'un effet favorable à l'un des deux isomères de ^{201}Po semble donc indiquer que les deux niveaux ont des spins voisins.

2. *Sections efficaces relatives de formation des isotopes* 200 *à* 202 *du polonium et processus d'évaporation des neutrons.* — Les conditions d'irradiation en faisceau interne n'ont pas permis pour le moment de mesurer les valeurs absolues des sections efficaces. Dans la colonne 2 du tableau II, nous avons porté le rapport de la section efficace d'un isotope donné à celle de l'isotope 202. D'autre part, la cible de platine n'est pas monoisotopique. Les trois principaux isotopes 194, 195 et 196 présentent des abondances approximativement égales. En admettant que les fonctions d'excitation des réactions (^{12}C, xn) sont les mêmes sur ces trois isotopes, ce qui semble justifié, on a pu en déduire dans la colonne 3, pour l'isotope

TABLEAU II.

Sections efficaces relatives des isotopes 199 *à* 202.

1. Isotope Po.	2. $\frac{\sigma}{\sigma_{202}}$ sur Pt.	3. σ estimée pour seul ^{194}Pt (mb).	4. Réaction correspondant à la colonne 3.
202	1	270	^{194}Pt(C, $4n$)
201	0,6	500	^{194}Pt(C, $5n$)
200	0,08	70	^{194}Pt(C, $6n$)
199	0,008	$\sim$ 7	^{194}Pt(C, $7n$)

particulier ^{194}Pt, les valeurs des sections efficaces (C, $4n$), (C, $5n$) et (C, $6n$) normalisées arbitrairement à 0,5 barns pour la plus élevée des trois (C, $5n$).

L'énergie d'excitation du noyau composé ^{206}Po, correspondant à l'énergie incidente de 92 MeV est égale à 70 MeV, compte tenu de l'énergie de recul et du bilan des masses. Pour la réaction la plus importante (^{201}Po), la somme des énergies de liaison des cinq neutrons évaporés est de 42 MeV d'après les tables de A. Seeger (5). On en déduit que l'énergie disponible pour ces cinq neutrons est de 28 MeV, soit en moyenne, $\langle \varepsilon_n \rangle = 5{,}6$ MeV par neutron. Cette valeur est bien supérieure à l'énergie cinétique moyenne des neutrons d'évaporation émis à partir d'un noyau excité à 70 MeV sans moment angulaire important. L'expérience et le calcul à partir d'une température nucléaire raisonnable de 1,5 MeV conduisent à une valeur moyenne de 3 à 4 MeV. L'application d'un tel résultat au cas présent conduirait à la prédominance de réactions où six à sept neutrons seraient évaporés, en contradiction avec la valeur très faible de la section efficace au niveau de ^{199}Po. Il faut donc en déduire, en accord avec les conclusions du travail d'Alexander et Simonoff (6) sur le noyau ^{156}Dy excité par ions lourds, qu'une partie de l'énergie disponible n'est pas évacuée par les neutrons d'évaporation. Selon ces auteurs, le rapport

$$\frac{\text{Énergie disponible pour les rayonnements de désexcitation}}{\text{Nombre de particules émises}}$$

présenterait une valeur élevée en raison de la difficulté d'évacuation du grand moment angulaire de 40 à 50 $\hbar$ par les neutrons s ou p. Une partie de l'énergie d'excitation devrait alors être dispensée sous forme de photons γ.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) C. BRUN, Y. LE BEYEC et M. LEFORT, *Phys. Lett.*, 16, 1965, p. 286.
(2) *Phys. Lett.*, 17, 1965, p. 4.
(3) F. FER, R. GAYRAUD et A. CABRESPINE, *Le Cyclotron C.E.V.I.L.*, European Colloquium on AVF Cyclotrons, Eindhoven, 1965.
(4) *Phys. Rev.*, 130, 1963, p. 2383.
(5) *Nuclear Physics*, 25, 1961, p. 1.
(6) *Phys. Rev.*, 133 B, 1964, p. 93.

(Institut d'Études Nucléaires des Facultés des Sciences de Paris-Orsay, Laboratoire de Chimie Nucléaire d'Orsay.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude d'un spectromètre sensible à de faibles champs statiques transversaux.* Note (*) de MM. **Roland Ribotta** et **Henri Ottavi**, présentée par M. Louis de Broglie.

On utilise un champ alternatif, d'amplitude quelconque parallèle au champ statique sur un échantillon liquide en écoulement. La résonance est provoquée par l'introduction d'un faible champ statique transversal.
On étudie expérimentalement l'intensité du signal de résonance en fonction de l'amplitude du champ alternatif, pour une intensité donnée du champ statique transversal.
Les résultats obtenus confirment de façon satisfaisante les prévisions théoriques.

1. *Principe de l'expérience.* — Dans une Note précédente ([1]), nous avons étudié les transitions induites par un champ tournant transversal $\vec{h}_\Omega(\Omega)$ sur des noyaux soumis à un champ statique $\vec{H}_0$ modulé en amplitude par un champ alternatif quelconque $\vec{h}_1(\omega)$. Les résonances étaient obtenues pour $\Omega = \omega_0 + p\omega$.

Dans l'étude d'un spectromètre sensible à de faibles champs statiques transversaux, le champ tournant $\vec{h}_\Omega$ est remplacé par un champ statique $\vec{H}_T$. Le parallélisme entre $\vec{H}_0$ et $\vec{h}_1$ $\left(\vec{h}_1 = \vec{H}_1 \cos \omega t\right)$ est alors détruit, et il apparaît une composante transversale du champ $\vec{h}_1$.

Cette composante a pour valeur $\vec{h}_1 \theta$ ($\theta = H_T/H_0$) et elle est la somme de deux composantes tournant aux vitesses $+\omega$ et $-\omega$ et d'amplitude $(H_1 \theta)/2$.

La résonance peut être excitée par une de ces deux composantes si $q\omega = \omega_0$. Ceci est un cas particulier du cas précédent pour lequel $\Omega = \omega$ et $\omega = \omega_0/q$.

On retrouve les conditions expérimentales des transitions à plusieurs quanta étudiées par Winter dans sa thèse ([2]).

Dans cette thèse, l'étude théorique des transitions à plusieurs quanta dans le cas d'un champ $\vec{h}_1$ elliptique a été effectuée, mais elle ne s'applique qu'à des champs $\vec{h}_1$ d'amplitude faible devant $\vec{H}_1$. Une analyse et la résolution du système d'équations de Bloch ont été effectuées [([3]), ([4])] dans le cas d'un champ presque parallèle à $\vec{H}_0$, d'amplitude quelconque, et les solutions retenues sont celles du régime permanent.

L'interprétation théorique simplifiée exposée dans la Note précédente reste valable à condition que l'angle $\vec{h}_1, \vec{H}_0$ soit petit, c'est-à-dire si $\vec{H}_T$ reste faible.

Les deux composantes tournantes de $\vec{h}_1 \theta$ participent à l'entretien de la précession, car les vitesses $+\omega$ et $-\omega$ font toutes deux partie du

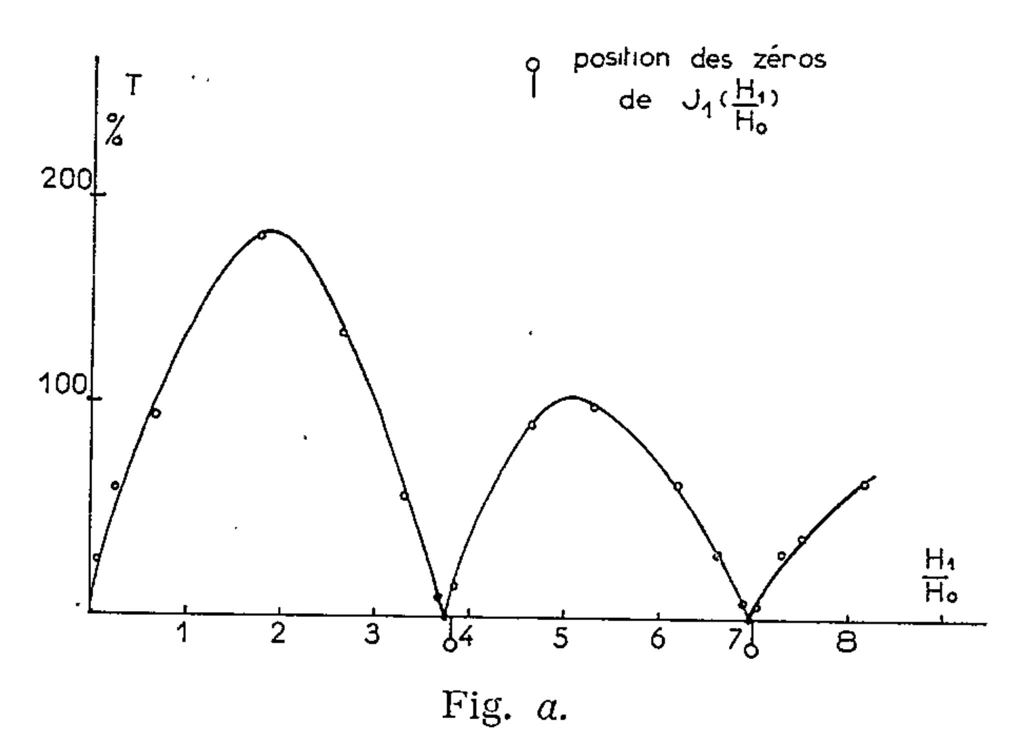


Fig. *a*.

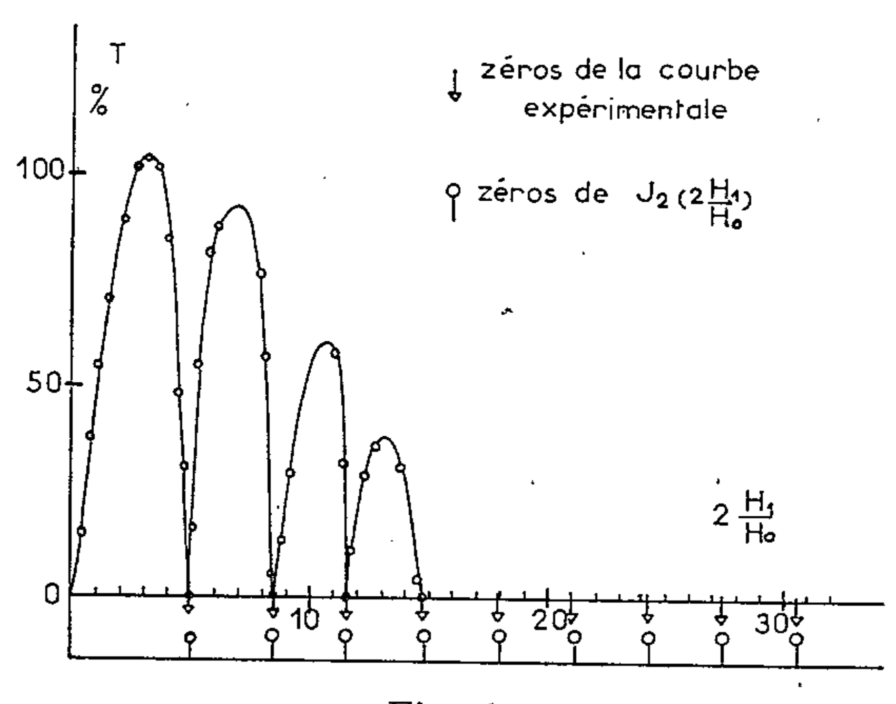


Fig. *b*.

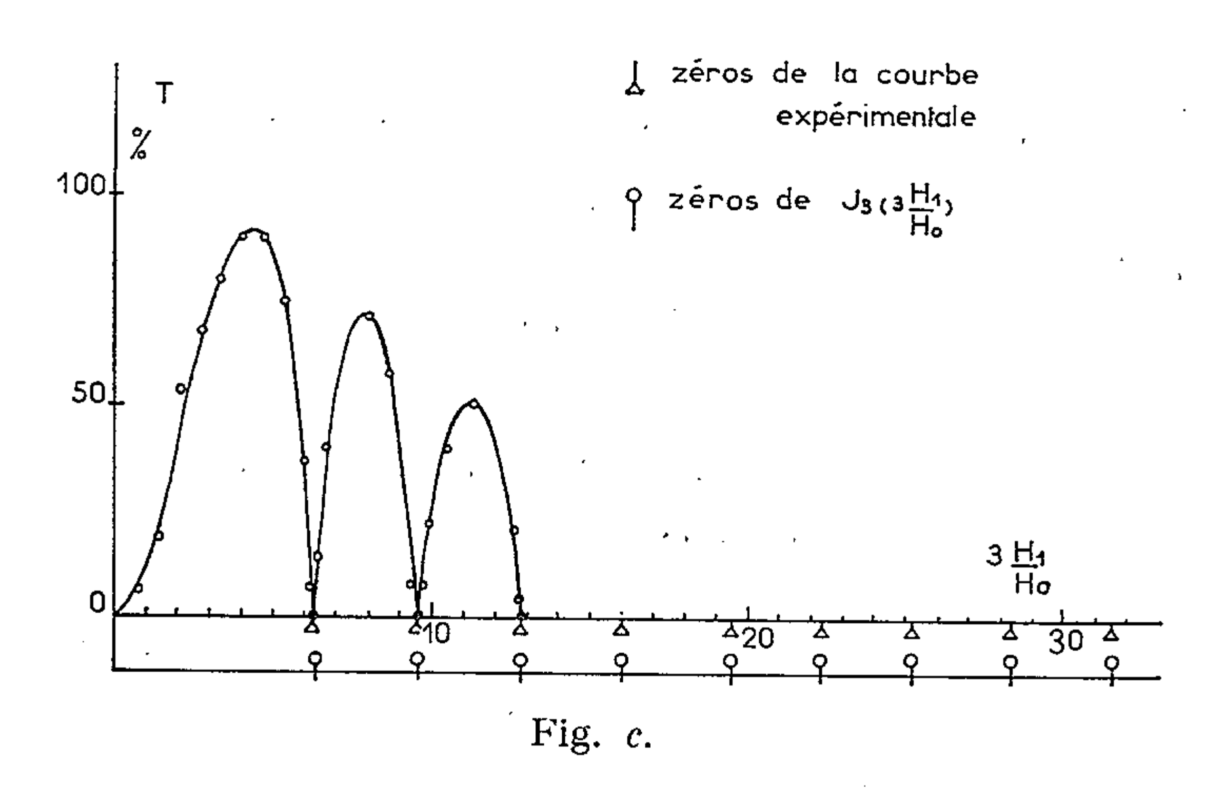


Fig. *c*.

Taux de dépolarisation $T = \Delta M_z/M_{z_0}$ en fonction du rapport $n H_1/H_0$.

Le champ alternatif $\vec{h}_1(\omega)$ est parallèle à $\vec{H}_0[\omega_0/2\pi = (-\gamma H_0/2\pi) = 2\,400$ Hz].
Le champ statique transversal est $H_T = 4$ mG.
Les transitions sont induites pour $\omega = \omega_0/n$:

avec $n = 1$ *fig.* (*a*);
» $n = 2$ *fig.* (*b*);
» $n = 3$ *fig.* (*c*).

spectre des vitesses du moment magnétique. Les composantes du moment tournant à $+\omega$ et $-\omega$ sont respectivement proportionnelles à

$$J_{q-1}\left(\gamma\frac{H_1}{\omega}\right) \quad \text{et} \quad J_{q+1}\left(\gamma\frac{H_1}{\omega}\right).$$

On aura donc une excitation proportionnelle à

$$h_p \sim \frac{H_1\theta}{2}\left[J_{q-1}\left(\gamma\frac{H_1}{\omega}\right)+J_{q+1}\left(\gamma\frac{H_1}{\omega}\right)\right],$$

$$h_p \sim \frac{H_1\theta}{2}\,\frac{2q}{\gamma\frac{H_1}{\omega}}J_q\left(\gamma\frac{H_1}{\omega}\right) \sim H_T J_q\left(q\frac{H_1}{H_0}\right), \qquad \text{car} \quad q\omega=\gamma H_0;$$

nous voyons que l'ordre de la transition fixe le numéro des deux composantes qu'on excite.

Nous remarquons qu'il serait possible de dire que le champ statique $\vec{H}_T$ convient pour exciter la résonance puisque la fréquence o fait partie du spectre.

Dans ce cas, l'intensité de l'excitation serait proportionnelle à $H_T J_q[q(H_1/H_0)]$, ce qui donne à nouveau le résultat trouvé plus haut.

Il convient toutefois de noter que les phénomènes se compliquent du fait de l'écoulement de l'échantillon. Dans ce cas, seules les solutions donnant le régime transitoire doivent être retenues.

2. *Dispositif expérimental et résultats obtenus.* — Les observations peuvent être effectuées directement sur le dispositif de résonance [4]. En ce qui nous concerne, il a été jugé préférable d'employer le dispositif utilisé pour l'étude des transitions induites par un champ tournant [1].

Le champ statique $\vec{H}_T$ est créé par les bobines ayant servi à créer le champ $\vec{h}_\Omega$, sa valeur est de 4 mG. Le champ H_0 correspond à $f_0 = 2\,400$ Hz [$H_0 \simeq 563$ mG]. Pour chaque transition nous avons enregistré la dépolarisation relative $T = \Delta M_z/M_{z_0}$ produite par la résonance correspondant à chaque valeur de $\vec{H}_1$ (amplitude de $\vec{h}_1$) : Nous avons pu tracer, point par point, des courbes pour des transitions à 1, 2, 3 quanta.

— Pour la transition fondamentale $\omega = \omega_0$, nous obtenons une courbe ayant l'allure de $|J_1(H_1/H_0)|$.

Les maximums et les zéros de cette courbe et ceux de $|J_1(H_1/H_0)|$ se correspondent aux erreurs expérimentales près (2 %).

— Pour la transition à deux quanta ($f = f_0/2 = 1200$ Hz), les phénomènes parasites sont plus faibles que précédemment et nous permettent d'observer 9 zéros, et l'accord avec ceux de $J_2(2H_1/H_0)$ est aussi satisfaisant.

— Pour la transition à trois quanta ($f = 800$ Hz), nous avons observé 10 zéros correspondant à ceux de $J_3(3H_1/H_0)$ avec une approximation équivalente aux précédentes.

Conclusion. — L'étude ayant pour but de réaliser un spectromètre sensible à de très faibles champs transversaux, il apparaît que la sensibilité à H_T est maximale pour une intensité de H_1 correspondant au premier maximum de $J_1(H_1/H_0)$. Elle semble aussi varier en raison inverse du débit de liquide.

Dans les conditions de l'expérience, la sensibilité maximale atteinte est de 250 μG.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) H. Ottavi et R. Ribotta, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1515.
(2) J. M. Winter, *Thèse*, Masson, Paris, 1959.
(3) Grivet, Benoit, Delpech et Varoquaux, *J. Phys.*, 25, 1964, p. 707.
(4) Hanuise et Varoquaux, *La Recherche aérospatiale*, n° 94, mai-juin 1963.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences,* Bât. n° 220, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la résistivité des phases solides du système lutétium-hydrogène.* Note (*) de MM. **Joseph N. Daou** et **Jacques Bonnet**, transmise par M. Georges Champetier.

Des mesures de résistance électrique permettent de caractériser, aussi bien à 25°C qu'à des températures plus élevées, une solution primaire d'atomes d'hydrogène, ou phase α, un dihydrure, une solution d'atomes d'hydrogène dans le dihydrure. La phase α et le dihydrure coexistent entre 0,34 et 1,8 at. H/at. Lu, à 500°C, 0,22 et 1,8 at. H/at. Lu à 25°C. La résistivité de chacune des solutions solides croît presque linéairement avec la teneur en hydrogène dissous. La résistivité particulièrement faible du dihydrure (9,2 μΩ-cm à 25°C) l'apparente aux bons conducteurs métalliques. Discussion.

Dans le cadre d'études en cours sur la résistivité de la phase solide des systèmes lanthanides-hydrogène, nous avons été conduits à étudier l'hydruration du lutétium dans le domaine de température 25-500°C.

Les hydrures de lutétium sont obtenus par action directe de l'hydrogène gazeux sur le métal en forme de ruban, à des températures dépassant légèrement 500°C. Les isothermes résistance électrique relative-composition sont données sur le graphique pour 500 et 25°C. Pour cette dernière température, les mesures ont été effectuées après un refroidissement progressif.

Alors que l'étude directe des paramètres réticulaires, faite par Pebler et Wallace ([1]), n'a pas permis de discerner l'existence de la solution primaire d'atomes d'hydrogène (phase α) à la température ordinaire, nos expériences mettent en évidence la solubilité de l'hydrogène dans le lutétium dans tout le domaine de température étudié.

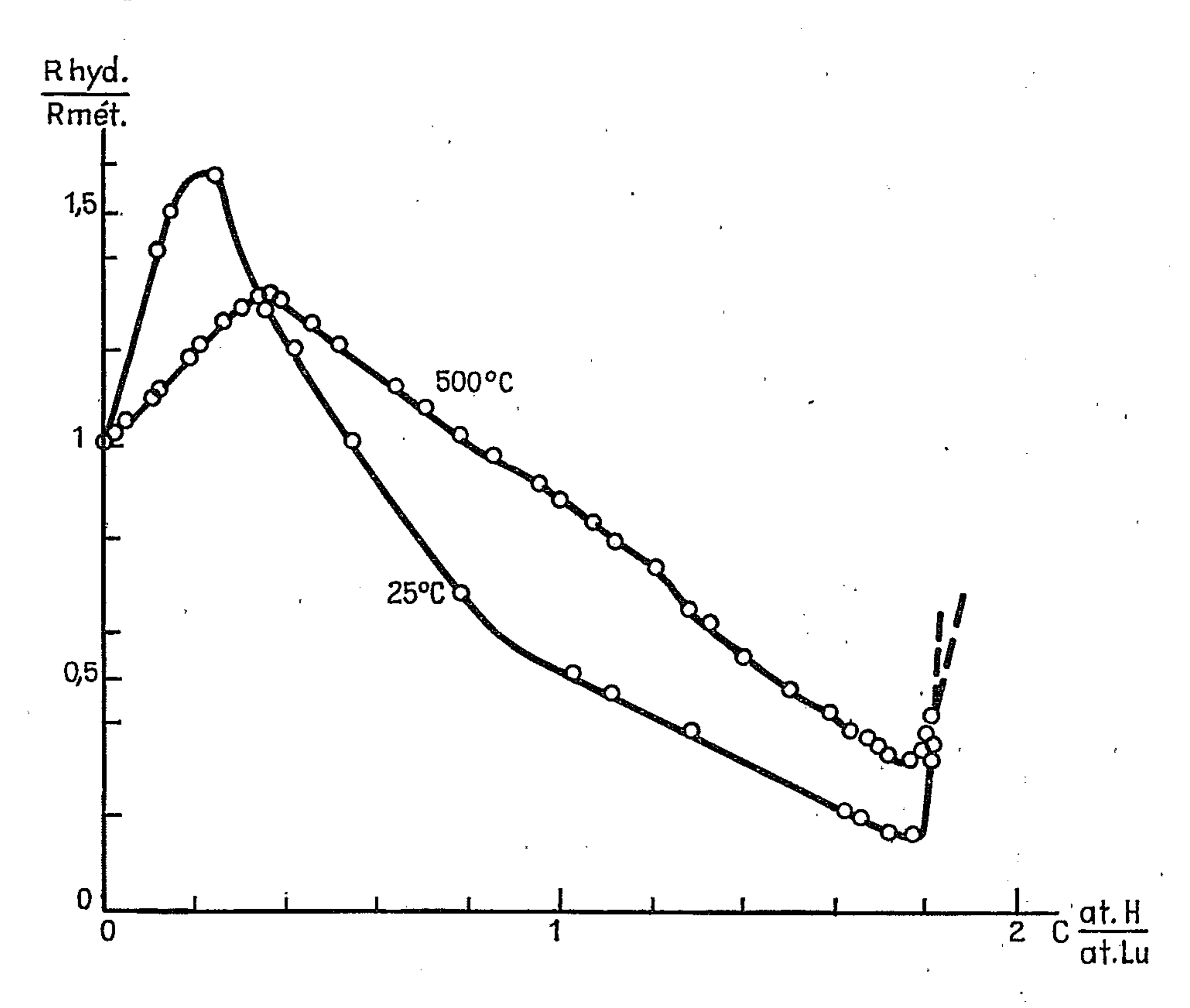
En outre, la fragilisation provoquée par l'hydruration affecte l'échantillon dans sa totalité à la température ordinaire pour des compositions inférieures à 0,3 at. H/at. Lu. Par ailleurs, les déterminations des paramètres cristallins du métal et de deux hydrures de composition 0,3 et 0,6 at. H/at. Lu, effectuées avec la participation de M. Karnatak ([2]), montrent que la phase solide prédominante dans l'échantillon hydruré a même structure que le métal mais est légèrement plus dilatée (1 %). Ces deux observations indiquent que la phase α est bien une solution d'atomes d'hydrogène affectant toute la masse de l'échantillon.

Dans le tableau suivant figurent quelques données concernant la solubilité de l'hydrogène dans le lutétium.

	Domaine de formation de la phase α (at. H/at. Lu).	$\frac{R_{max}}{R_{métal}}$.	$\Delta\rho$ pour 1 at. H/at. Lu en phase α (μΩ.cm).
500°C	0,34	1,31	107,67
25°C	0,22	1,69	200,7

A température constante, dans presque tout le domaine de formation de la phase α, la résistance augmente linéairement en fonction de la concentration en hydrogène. L'accroissement de la résistance est deux fois plus important à 25 qu'à 500°C.

Il y a lieu de remarquer la grande solubilité de l'hydrogène dans le lutétium par rapport à sa solubilité dans d'autres métaux de terre rare : cérium, praséodyme ([3]), lanthane, néodyme et gadolinium ([4]), pour lesquels



la phase α n'est pas observée à la température ordinaire, alors que pour le lutétium son importance reste anormalement élevée à cette température pour laquelle la quantité d'hydrogène dissous est pratiquement la même qu'à 170°C.

Si à 500°C le réseau dihydrure est déficient en hydrogène, à 25°C on peut espérer atteindre la composition stœchiométrique en remplissant tous les interstices tétraédriques que peut présenter un réseau idéal d'atomes Lu. Mais, outre que le réseau comporte toutes sortes d'imperfections (impuretés, dislocations, etc.) qui réduisent le nombre des interstices tétraédriques, la diffusion de l'hydrogène est difficilement réalisable aux températures intermédiaires et de ce fait la limite supérieure du palier est souvent la même à 25 qu'à 500°C. Ainsi on peut considérer qu'à 25°C, pour le minimum de l'isotherme, l'échantillon est formé essentiellement d'éléments dihydrures sans défauts d'origine thermique.

La décroissance de la résistance du lutétium sous l'effet de l'hydrogène en site tétraédrique est encore plus accentuée que pour les autres métaux de terre rare étudiés (La, Ce, Pr, Sm, Gd) (5). Le rapport $(R/R_{\text{mét}})_{25^{\circ}C}$ enregistré est le plus faible : il est de l'ordre de 0,17 pour $Lu\,H_{1,8}$. La résistivité calculée à partir de cette donnée est 9,2 μΩ.cm environ, ce qui place le dihydrure de lutétium parmi les bons conducteurs métalliques.

A la différence d'autres dihydrures (6) à couche $4f$ incomplète, les coefficients thermiques de résistivité du métal et du composé interstitiel de formule idéale $Lu\,H_2$ sont très différents (coefficients moyens pour l'intervalle 25-325°C : respectivement 0,114 et 0,044 μΩ.cm/deg pour le métal et le dihydrure). Par cette caractéristique le lutétium est à rapprocher du lanthane (4); les deux éléments ne possèdent pas de moment magnétique permanent.

L'hydrogène additionnel absorbé par le dihydrure se répartit dans les sites octaédriques. La résistance croît alors en fonction de la composition. Les pressions d'équilibre observées sont relativement élevées; des pressions d'hydrogène supérieures à 6,8 cm de mercure sont nécessaires pour obtenir 0,05 at.H/at.Lu réparti dans les interstices octaédriques. Pour les mêmes pressions, il a été absorbé dans le cas du cérium à peu près 10 fois plus d'hydrogène (5).

Actuellement, il n'est pas possible de donner un modèle hydrure en accord avec toutes les données physicochimiques connues, d'une part à cause de la rigidité des modèles proposés, et d'autre part parce que les mécanismes de ces modèles sont loin d'être bien élucidés.

Il apparaît toutefois que les résultats concernant la résistance électrique des dihydrures sont difficilement conciliables avec le modèle ionique, que l'hydrogène se présente comme un anion ou même comme un cation. La dépendance de la résistance avec la température donne à penser que l'origine de la conductibilité est purement électronique et qu'aucun phénomène propre à un composé ionique n'est observé (5). Il n'en est peut être pas de même des trihydrures pour lesquels un caractère semi-conducteur est observé au-delà d'une certaine composition, 2,27 at.H/at.Ln pour le cérium (5) et le néodyme (4) par exemple. La conductibilité pourrait alors être en partie ionique (7).

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) A. Pebler et W. E. Wallace, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 148.

(2) Expériences effectuées dans le laboratoire de spectrochimie X de Mlle Cauchois.

(3) J. N. Daou, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 250 et 250, 1960, p. 3165.

(4) Résultats non encore publiés.

(5) J. N. Daou, *Thèse*, Paris, juin 1962.

(6) J. N. Daou, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3791.

(7) B. Stalinski, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 5, 1957, p. 1001 et 7, 1959, p. 269.

(*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la structure de l'interface sur la vitesse d'oxydation du fer.* Note (*) de M. **Jacques Maldy**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'influence des impuretés résiduelles inoxydables sur l'oxydation d'un métal dépend considérablement de l'action de ces impuretés sur la structure de l'interface. C'est ainsi que dans le cas du fer, oxydé en dessous de 910°C dans un mélange H_2-H_2O, le développement d'irrégularités à l'interface empêche les impuretés inoxydables de modifier fortement la vitesse d'oxydation.

Au cours de l'oxydation du fer dans un mélange H_2-H_2O à une température inférieure à 910°C, une mince couche de fer γ se forme à l'interface dès que le métal contient quelques 10^{-5} d'impuretés gammagènes ([1]). Nous devrions alors nous attendre à ce que la vitesse d'oxydation soit fortement diminuée par la teneur du métal en impuretés inoxydables comme cela se produit au-dessus de 910°C, dans le cas du fer γ ([2]).

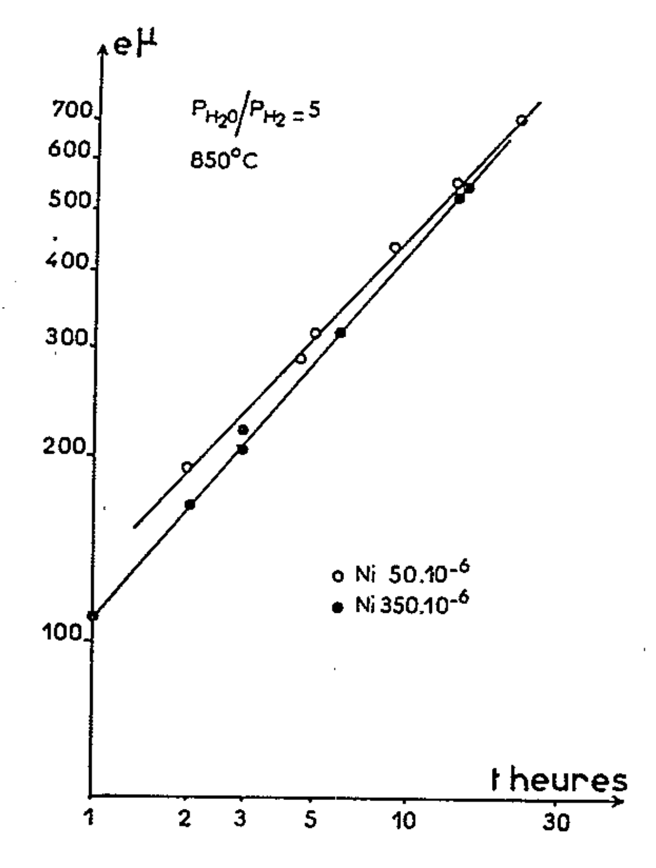


Fig. 1. — Action d'une faible quantité de nickel sur la croissance de la pellicule d'oxyde. Les teneurs en impuretés en 10^{-6} sont respectivement : Ni, 50 et 346; Mo, 9 et 49; Al, 2 et 7; Cu, 1 et 2. Les autres éléments ont une teneur globale inférieure à 5 pour les métaux et 30 pour les métalloïdes.

Cependant, l'expérience révèle que l'action de ces impuretés sur la vitesse de l'oxydation reste toujours faible et tend même à disparaître au bout d'un certain temps (*fig.* 1).

Nous avons pu observer ce phénomène micrographiquement dans le cas d'un fer de zone fondue non purifié en nickel et contenant environ 0,02 % de cette impureté. Les échantillons sont oxydés à 850°C ($P_{H_2O}/P_{H_2} = 5$), refroidis par trempe et examinés au microscope optique. Après quelques heures d'oxydation, de grandes irrégularités et des inclusions apparaissent dans l'oxyde en certaines régions de l'interface, tandis que la couche superficielle de fer γ disparaît localement. Nous constatons alors que l'interface

progresse plus rapidement dans ces régions (*fig.* 2). La microsonde électronique révèle que la concentration superficielle en nickel devient inférieure à 0,4 % au voisinage des irrégularités, alors qu'elle est déjà de 2 à 3 % à une distance de 1 μ de l'interface rectiligne. Ces 2 à 3 % correspondent en fait à une concentration supérieure à 10 % à l'interface même. Ainsi, l'apparition d'irrégularités entraîne la disparition de la couche superficielle de fer γ et une augmentation de la vitesse de progression de l'interface.

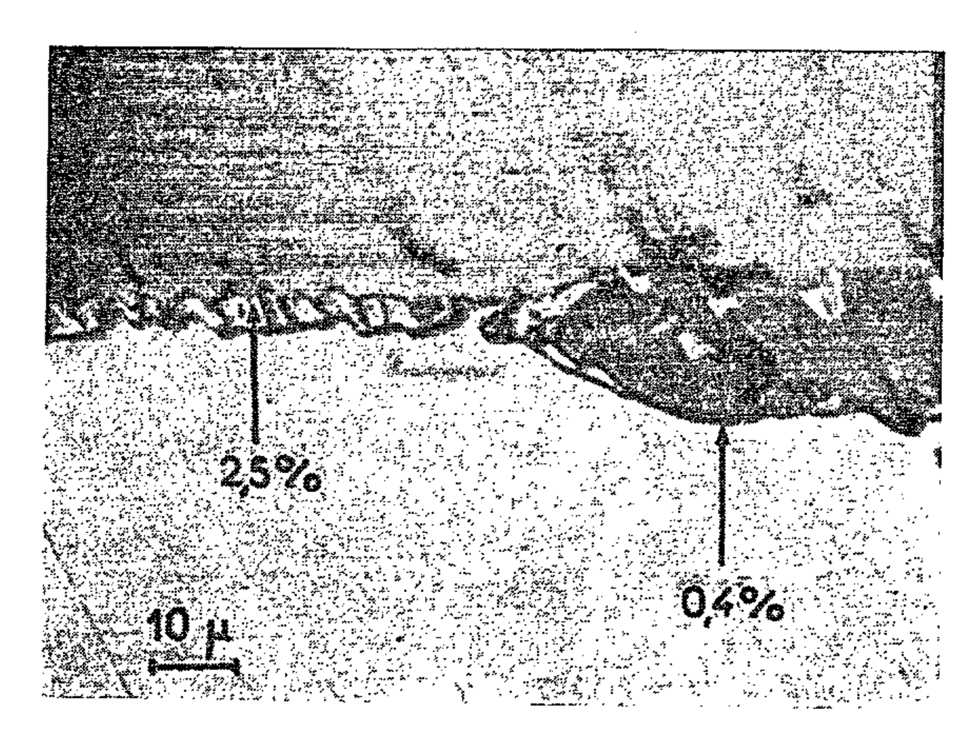


Fig. 2. — Le passage du nickel dans l'oxyde entraîne une progression plus rapide de l'interface.

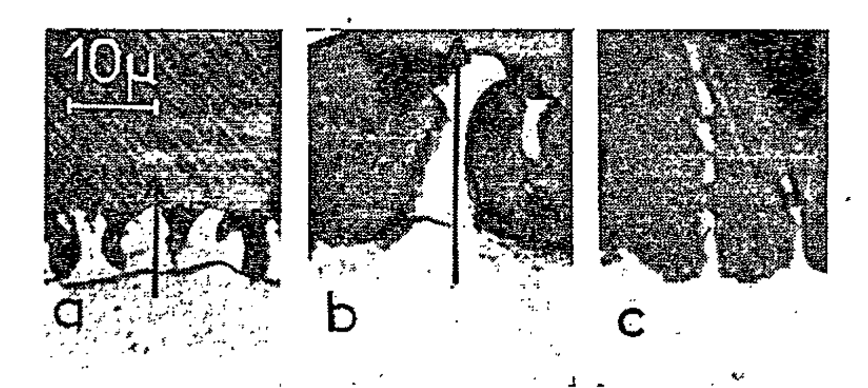


Fig. 3. — Diverses étapes de la formation des irrégularités et du passage du nickel dans l'oxyde. Oxydation à 850°C, $e = 500\ \mu$; (*a*) $\pi = P_{H_2O}/P_{H_2} = 0{,}9$; (*b*) $\pi = 1$; (*c*) $\pi = 4{,}1$. Les flèches indiquent les zones analysées à la microsonde.

Ce phénomène est lié à la diffusion latérale des impuretés qui s'accumulent préférentiellement à l'intérieur des irrégularités ([1]) et finissent par passer dans l'oxyde sous forme d'inclusions (*fig.* 3).

L'action des impuretés se limite donc à entraîner le développement d'irrégularités à l'interface. Il est intéressant de chercher à relier l'amplitude de ces irrégularités à la concentration en nickel à l'interface même. Lorsque l'épaisseur de l'oxyde est supérieure à 500 μ, nous pouvons considérer que la relation $e^2 = kt$ constitue une bonne approximation de la loi de croissance de l'oxyde. Les observations précédentes indiquent alors que l'amplitude h des irrégularités est pratiquement la suivante :

$$h = \sqrt{k_0 t} - \sqrt{kt} = e\left(1 - \sqrt{\frac{k}{k_0}}\right), \tag{1}$$

k_0 étant la constante d'oxydation du métal pur. D'autre part, dans nos conditions expérimentales, la concentration C_i à l'interface peut être reliée à la constante d'oxydation par l'expression

$$\frac{1}{(1-C_i)^{\frac{1}{3}}} = \left(\frac{\pi}{\pi_0}\right)^{\frac{1}{3}} - \left[\left(\frac{\pi}{\pi_0}\right)^{\frac{1}{3}} - 1\right]\frac{k}{k_0}, \tag{2}$$

dans laquelle π_0 est le rapport P_{H_2O}/P_{H_2} correspondant à l'équilibre Fe/FeO et π le rapport des pressions partielles du mélange oxydant ([2]). Nous avons déterminé C_i par extrapolation des courbes d'enrichissement superficiel en nickel obtenues par microanalyse à la sonde électronique. La sonde effectue

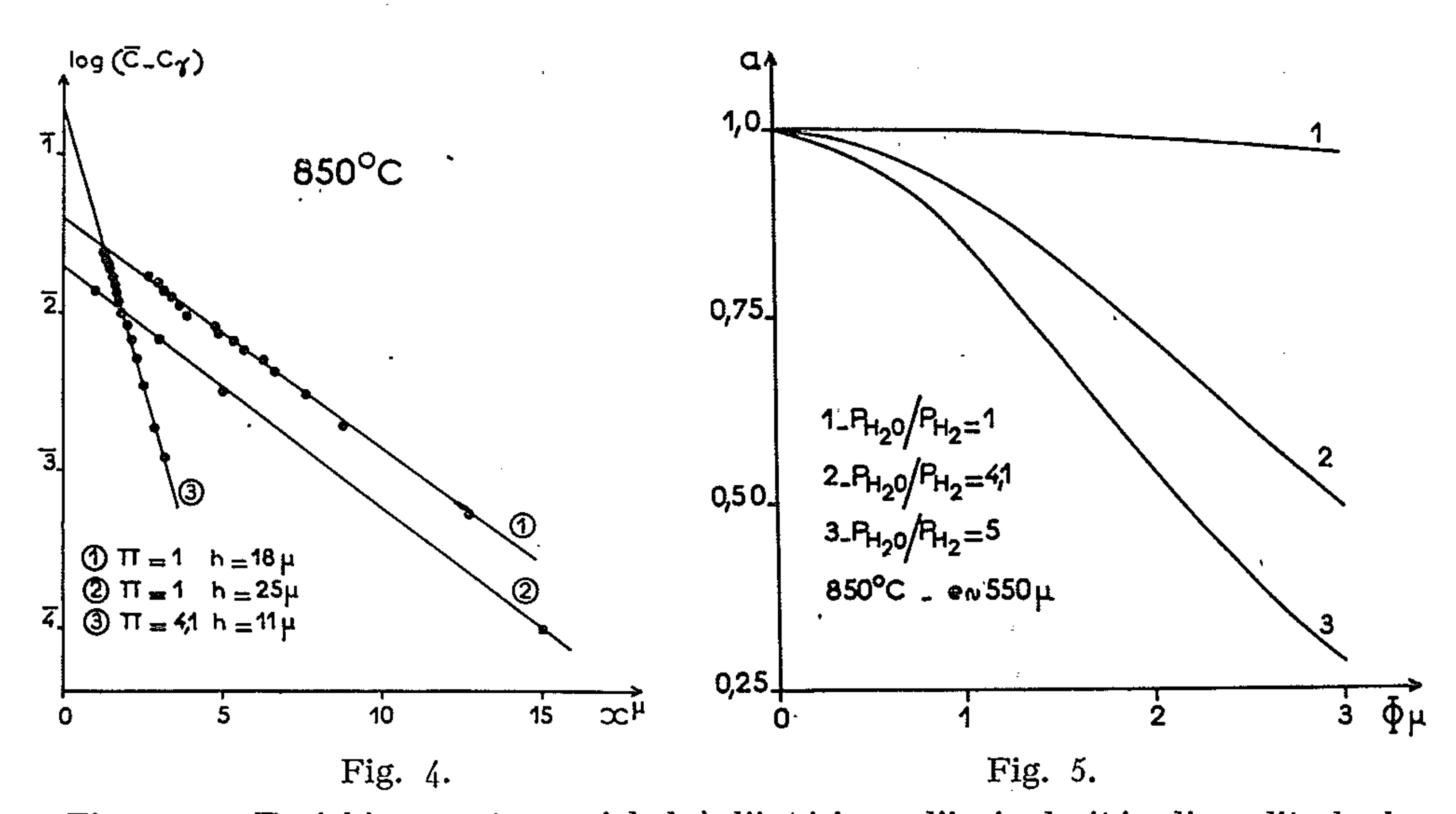


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Enrichissement en nickel à l'intérieur d'irrégularités d'amplitude h.
Fig. 5. — Facteur de correction lié au diamètre Φ de la sonde.

un balayage perpendiculaire à l'interface (*fig.* 3) et l'intensité de la raie K_α du nickel est enregistrée en continu. Lorsque la correction d'absorption a été effectuée ([3]), ces mesures permettent de tracer les courbes $\log(C - C\gamma)$ en fonction de la distance x à l'interface. C_γ est la concentration atomique en nickel du fer γ en équilibre avec le fer α. En opérant ainsi l'extrapolation devient possible (*fig.* 4).

Nous arrivons à cette méthode d'extrapolation de la façon suivante : au début de la formation des irrégularités, nous pouvons considérer que la diffusion des impuretés s'effectue encore perpendiculairement à l'interface. La concentration en nickel est alors obtenue à l'aide de l'équation de Fick modifiée que nous avons précédemment utilisée ([1]). La résolution de cette équation montre que la concentration dans la couche superficielle de fer γ est donnée par une relation qui, dans nos conditions expérimentales, se simplifie et peut s'écrire

$$f(C) = \log\left[(C - C_\gamma) + (C_i - C)\exp\left(-\frac{V}{D}x_1\right)\right] = \log(C_i - C_\gamma) - \frac{V}{2,3D}x, \tag{3}$$

V est la vitesse de progression de l'interface, D est le coefficient de diffusion du nickel dans le fer γ et x_1 est la distance de l'interface fer α — fer γ à l'interface métal-oxyde. Nous voyons que $f(C)$ tend vers $\log(C - C_\gamma)$ au voisinage de l'interface et pour x_1 suffisamment grand. Lorsque les irrégularités sont bien développées, cette relation est encore utilisable à proximité de l'interface malgré la diffusion latérale du nickel (*fig.* 4).

Il faut noter que les concentrations mesurées à la microsonde sont des concentrations moyennes $\overline{C}$, fonction des dimensions de la sonde et du gradient de concentration. En supposant la sonde bien circulaire, la concentration réelle à l'interface est alors donnée par l'expression

$$(4) \quad \log(C_i - C_\gamma) = \left[\log a(\overline{C} - C_\gamma)\right]_{x=0} \qquad \text{avec} \quad a = \frac{\pi V \Phi}{8D \int_0^1 \operatorname{sh} \frac{V\Phi}{2D} \sin\alpha \, d(\cos\alpha)}.$$

Cette correction peut être importante lorsque le diamètre Φ de la sonde est compris entre 1 et 2 μ (*fig.* 5). Nous avons comparé dans un tableau l'amplitude des irrégularités mesurée au microscope et l'amplitude calculée à l'aide des relations (1) et (2).

L'accord est satisfaisant ce qui montre bien que le développement des irrégularités à l'interface est dû uniquement à l'action des impuretés inoxydables. Ce résultat implique également la validité de la relation (2) dans le cas du système fer-nickel.

	$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$.	e (μ) (*).	C_i (%).	$h\mu$ calc.	$h\mu$ exp.
850°C	4,1	550	13,3 ± 1,5	14 ± 1,5	11
	1	571	4,5 ± 0,2	24,8 ± 1,5	25
	1	571	3,0	17,4	18
	0,9	436	2,0	8,8	7

(*) Moyenne de six mesures micrographiques.

Nous avons observé un phénomène semblable dans le cas d'un fer Armco oxydé au-dessus de 910°C. Dans ces conditions la ségrégation de l'arsenic entraîne la formation d'une couche superficielle de fer α et l'apparition d'irrégularités à l'interface. Dans ce cas, l'enrichissement en impuretés reste faible même à l'intérieur des irrégularités car les vitesses de diffusion dans la couche de fer α sont relativement élevées [4].

Ainsi, les impuretés inoxydables modifient peu la vitesse d'oxydation du fer lorsque leur ségrégation provoque un changement de structure de la sous-couche métallique. L'action des impuretés se limite alors à entraîner le développement d'irrégularités à l'interface.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

[1] J. MALDY, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 372.
[2] J. MALDY, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 421.
[3] J. PHILIBERT, *Métaux, Corrosion, Industrie*, 39, 1964, p. 216.
[4] J. MALDY, *Rev. Métallurg.*, 62, 1965, p. 440.

(*Centre d'Études de Chimie Métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, Vitry, Seine.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude du polysulfinimide.* Note (*) de MM. **Jean-François May** et **Georges Vallet**, transmise par M. Marcel Prettre.

Une méthode relativement simple pour préparer le polysulfinimide est celle décrite par P. W. Schenk [1] : le monomère obtenu par réaction stœchiométrique de l'ammoniac et du chlorure de thionyle en phase gazeuse est condensé dans un piège refroidi à l'azote liquide. Cette réaction peut s'écrire

$$3\,NH_3 + SO\,Cl_2 \rightarrow SONH + 2\,NH_4Cl.$$

La polymérisation du monomère s'amorce lors du réchauffement, dès — 60°C : le sulfinimide qui se trouve dans le piège sous forme d'un solide blanc, fond en donnant un liquide rouge qui se transforme en un solide orangé devenant blanc jaunâtre au cours du temps. Il semble que la polymérisation se produise, non pas directement à partir du monomère, mais par ouverture du tétramère de couleur jaune orangé qui se forme en étape intermédiaire comme cela a été avancé par d'autres auteurs [2]. Il est à noter que la vitesse de polymérisation et la masse moléculaire varient très fortement avec les conditions opératoires : la température, l'intervention de radiations ultraviolettes, ainsi que la présence de traces d'eau. Nous nous efforçons actuellement d'approfondir ces mécanismes.

Le polymère obtenu, blanc légèrement jaune, est d'aspect fibreux et se décompose sans fusion franche en présence d'air, vers 115°C. Il est hygroscopique mais perd complètement son humidité par séchage sous vide à température ambiante. Dans nos conditions actuelles de préparation, sa masse moléculaire reste faible, de l'ordre de 5 000 environ; il est insoluble dans la plupart des solvants usuels. Cependant, les solvants courants des polyamides, acide formique, phénol en solution saturée, diméthylsulfoxyde le solubilisent à froid en faible quantité, laissant prévoir l'existence de liaisons hydrogène entre les groupes SONH. Ceci est confirmé par la présence d'une bande large à 3150 cm^{-1} dans son spectre infrarouge.

Le polysulfinimide est également soluble dans l'eau où il s'hydrolyse instantanément et totalement.

La résistivité électrique a été mesurée au moyen de l'appareillage Wayne-Kerr dans un domaine de fréquences allant de 500 Hz à 20 kHz, sur le polymère en poudre, séché sous vide et comprimé à 5 kg/cm^2, dans une cellule construite au laboratoire (il faut noter que les résultats des mesures ne sont pas sensiblement modifiés si l'on augmente la pression). Les résultats sont reportés sur la figure 1 *a*.

Si on laisse le polymère en présence d'humidité atmosphérique, il absorbe cette humidité. Quand sa teneur en eau est de 19 % environ, sa résistivité électrique, dans le même domaine de fréquence, est beaucoup plus faible (*fig.* 1 *b*).

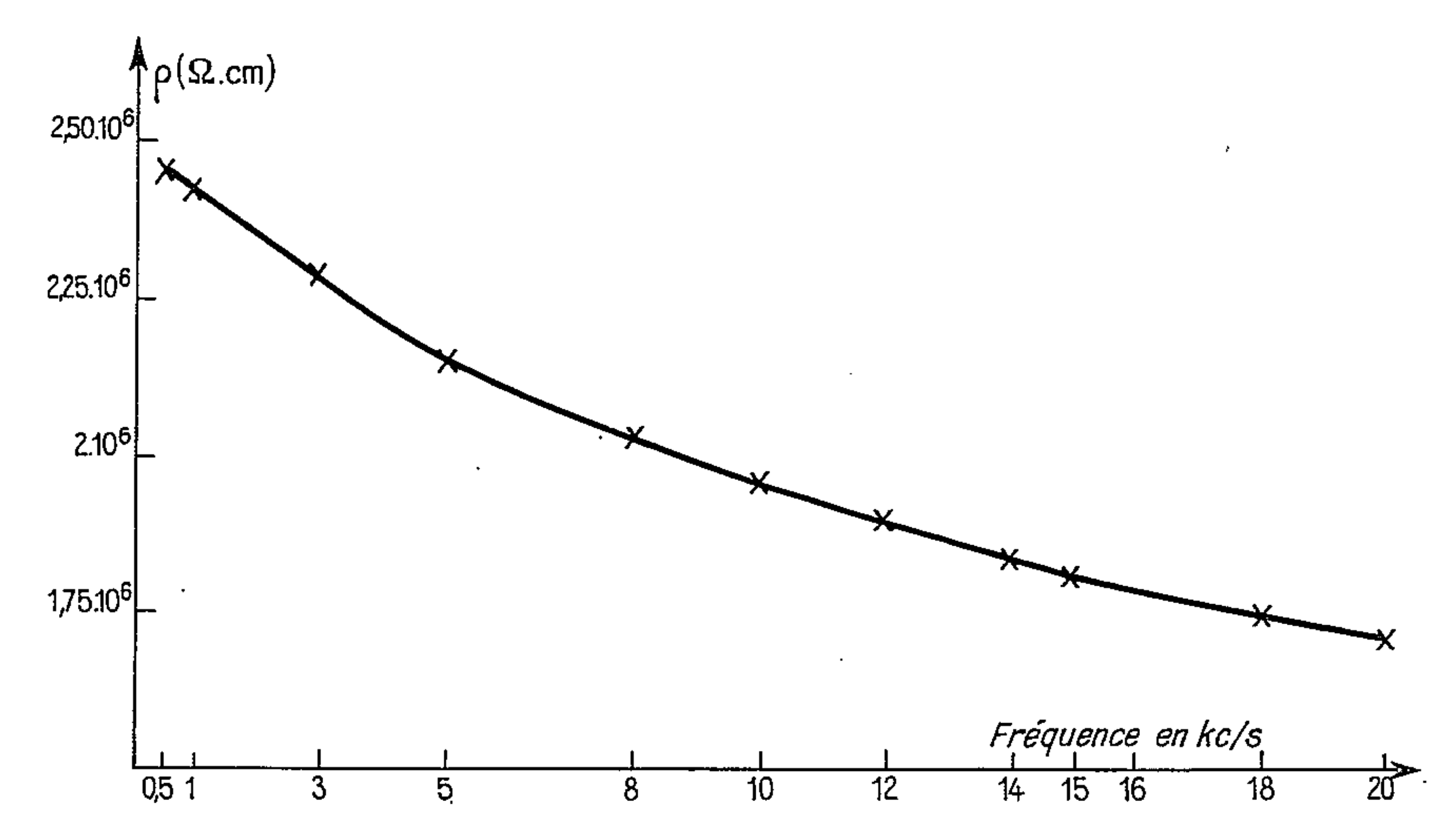


Fig. 1 *a*. — Résistivité du polysulfinimide sous vide 10^{-5} mm de mercure.

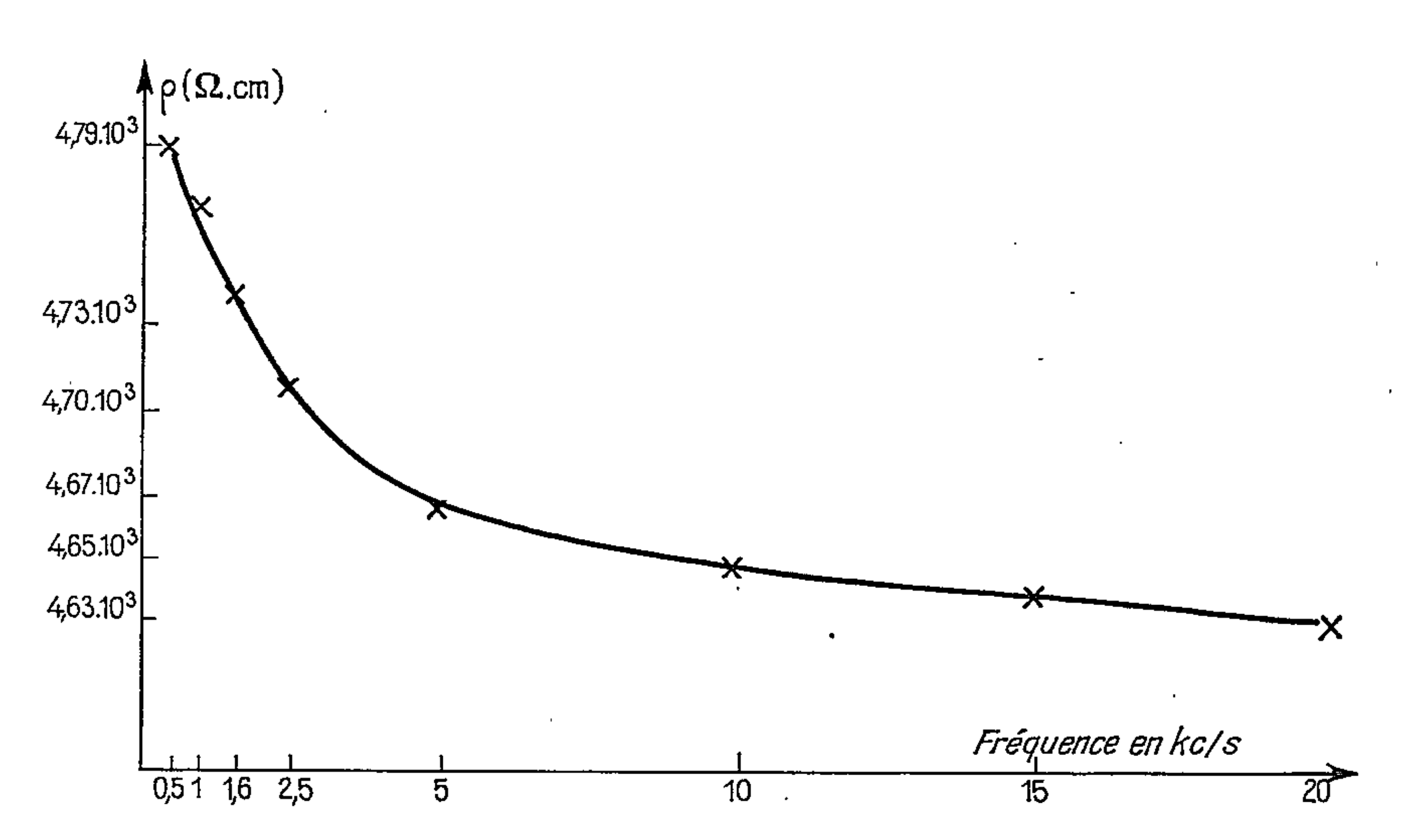


Fig. 1 *b*. — Résistivité du polysulfinimide sous air humide.

Séché à nouveau sous vide, sa résistivité reprend sa valeur initiale. Il serait intéressant de rechercher si cette réversibilité reste totale au cours du temps car, dans cette éventualité, le polysulfinimide pourrait alors être utilisé pour la fabrication d'hydromistances, du moins dans un domaine limité d'humidité relative.

On doit signaler également que la conductivité du monomère, mesurée à 20 kHz, dans les mêmes conditions, est de l'ordre de $10^8\ \Omega.\text{cm}$.

La variation de résistivité du polymère en fonction de la température a également été étudiée à 1 kHz. Le produit sec est chauffé progressivement à 50 puis à 74°C en 2 h. Les mesures sont faites de 74°C à la température ambiante, au cours du refroidissement. Les résultats sont reportés

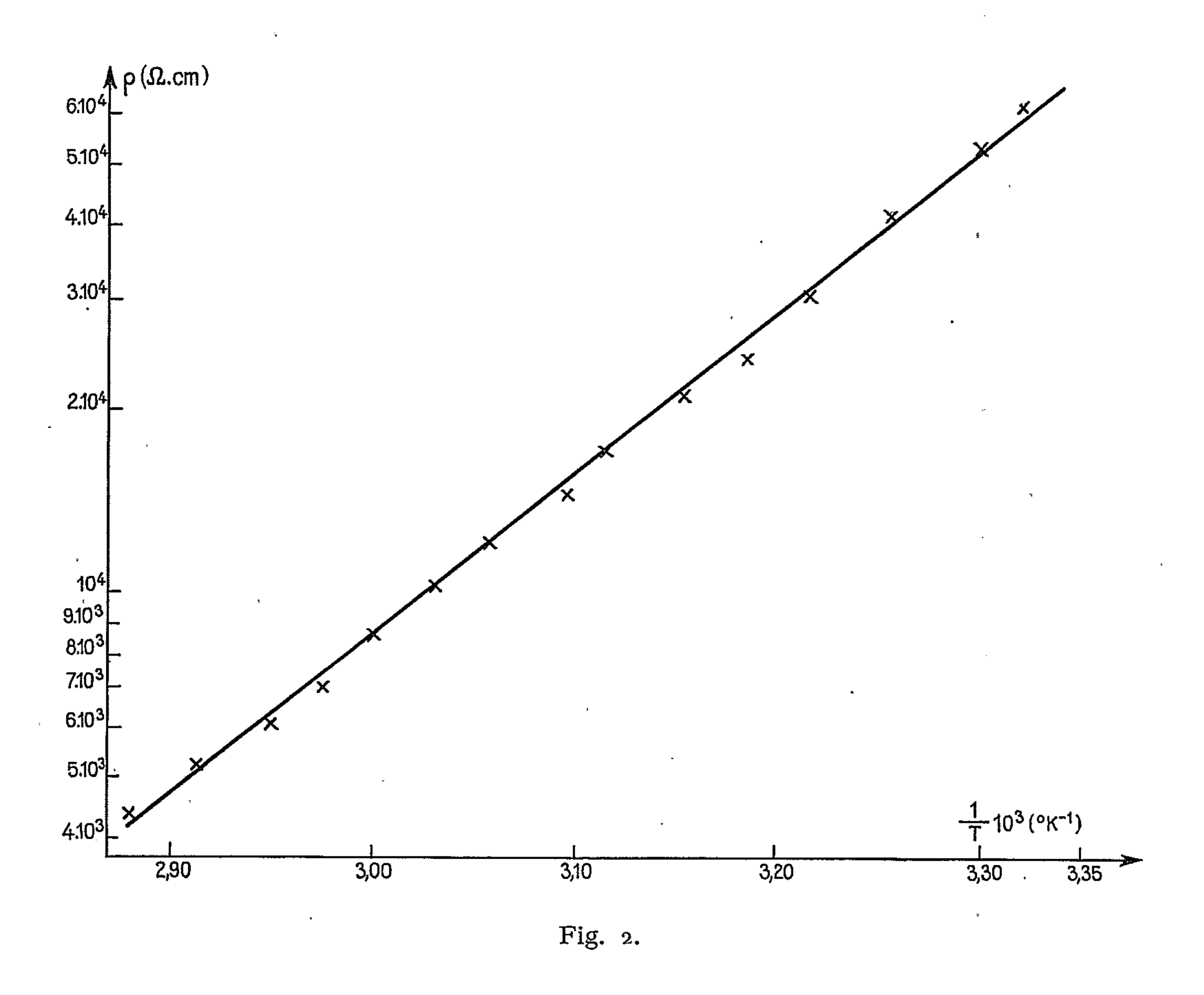


Fig. 2.

dans la figure 2. On voit que la variation de la résistivité ρ du polymère est convenablement représentée par la loi

$$\rho = \rho_0\, e^{\frac{E_a}{kT}}$$

caractérisant les semi-conducteurs, dans laquelle l'énergie d'activation $E_a = 12$ kcal (soit 0,52 eV) et la résistivité à température infinie $\rho_0 = 1,2.10^{-4}\ \Omega.\text{cm}$.

L'effet Seebeck, déterminé dans des conditions identiques, montre qu'on a affaire à un semi-conducteur de type *p*. Le coefficient Seebeck Q est de 1 mV/degré à 70°C (ce qui correspond à un coefficient Peltier $\pi = QT$, de 0,343 eV). A 60°C, il est de 1,75 mV/degré.

Signalons enfin que, pour essayer d'évaluer la contribution des liaisons hydrogène dans les mécanismes de conductivité, nous avons tenté de préparer des polysulfinimides substitués en polymérisant des monomères provenant de l'action d'une amine sur le chlorure de thionyle. Les polymères obtenus jusqu'à présent, d'aspect brun foncé, ne répondent pas aux formules prévues, par suite d'une réaction secondaire que nous cherchons à préciser.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) P. W. SCHENK, *Ber.*, 9, 1942, p. 75.

(2) E. FLUCK et M. BECKE-GOERING, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 292, 1957, p. 229.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
Chaire de Chimie industrielle
de la Faculté des Sciences de Lyon, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Le dichroïsme circulaire de céto-stéroïdes α, β-éthyléniques, dans la région de la bande* K. Note (*) de MM. **Léon Velluz**, Membre de l'Académie, **Maurice Legrand** et **Roger Viennet.**

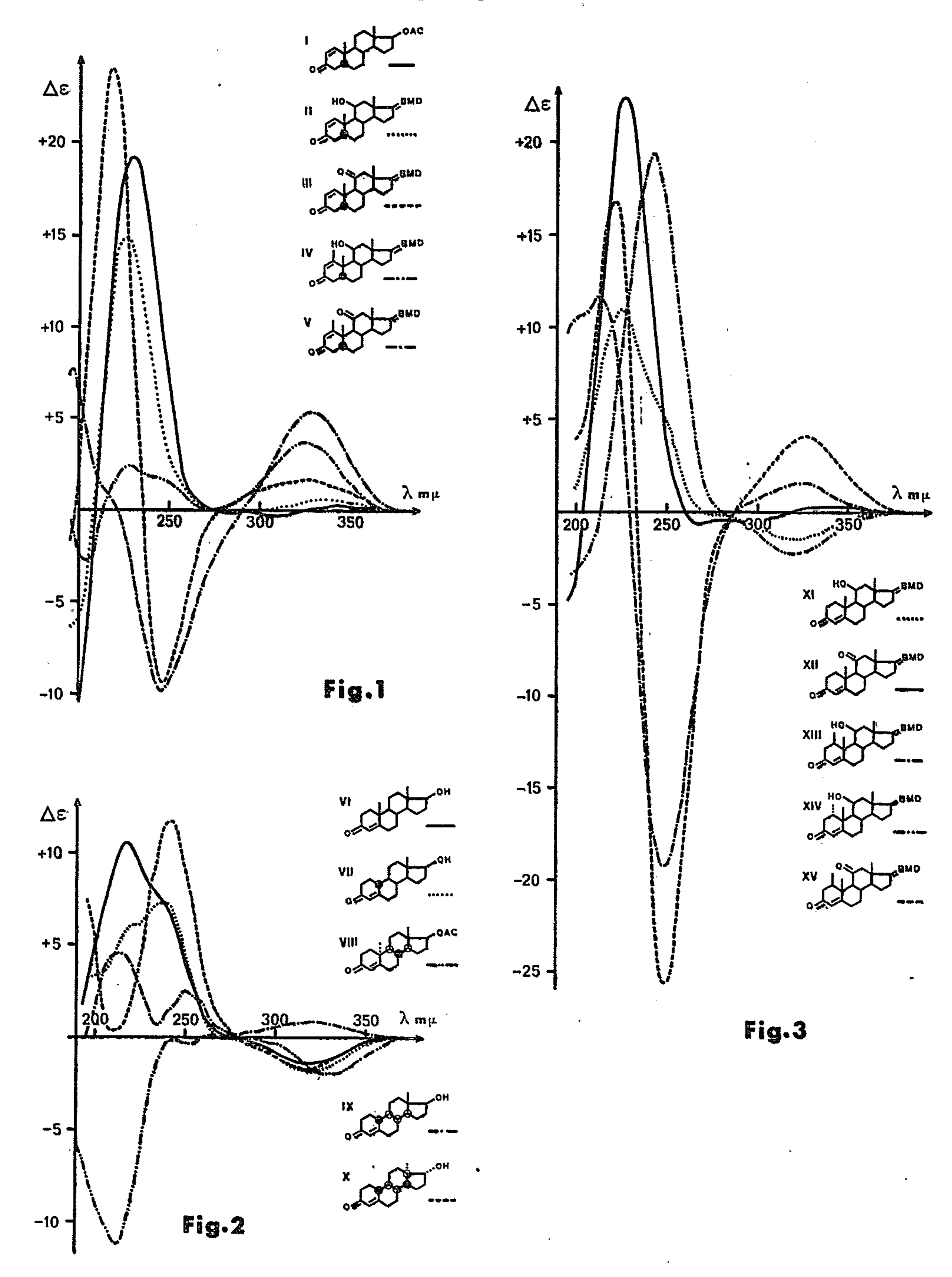
Le dichroïsme circulaire des cétones α, β-éthyléniques entre 200 et 300 mμ offre une intéressante sensibilité aux variations de structure dans le voisinage du chromophore. Son intensité est relativement forte. Contrairement aux résultats des études antérieures, le signe du dichroïsme dans la bande K n'est pas nécessairement l'inverse de celui de la bande R. Cette activité optique dans l'ultraviolet lointain fournit de nouvelles informations d'ordre stéréochimique.

Le chromophore que représente une cétone α, β-éthylénique insérée dans des structures stéroïdes asymétriques a fait l'objet de nombreuses études touchant à la transition $n \to \pi^*$ du carbonyle (bande R), tant par dispersion rotatoire (D. R. O.) ([1]) que par dichroïsme circulaire (D. C.) ([2]). Un travail de Snatzke ([2c]) a pu conduire, dans ce domaine, à une règle semi-empirique qui relie le signe de l'absorption dichroïque et la conformation du chromophore. Par contre, le comportement du même chromophore entre 200 et 300 mμ, relatif cette fois à la transition $\pi \to \pi^*$ (bande K), n'a été que fort peu examiné [([2a]), ([3])]. Cette lacune trouve son origine dans les obstacles que présentaient jusqu'ici les mesures précises de D. R. O. et de D. C. dans le domaine de la bande K où l'absorption est très forte. La récente mise au point, dans notre laboratoire, d'un second dispositif de mesure du dichroïsme ([4]) autorise aujourd'hui ces déterminations avec une exactitude satisfaisante. La présente Note résume ainsi les premiers résultats obtenus dans le vaste domaine des stéroïdes cétoniques α, β-insaturés.

Dans les graphismes qui représentent ci-contre le dichroïsme des produits étudiés, l'absorption dichroïque de la bande R, déjà publiée par ailleurs ([2]), a été volontairement reproduite pour mieux dégager les similitudes ou les différences de comportement qui s'observaient entre les deux transitions. On a également pris ce soin parce que le simple emploi d'alcool en place de dioxane, solvant généralement utilisé pour les déterminations dans la bande R, mais assez peu transparent aux plus courtes longueurs d'onde, est venu modifier les courbes en position et en allure, faisant surtout disparaître la structure fine communément observée en solvant moins polaire.

3-céto Δ^1-stéroïdes (I à V). — La figure 1 réunit les courbes de dichroïsme obtenues avec quelques stéroïdes possédant le chromophore 3-céto Δ^1. La cétone insaturée I peut servir de modèle pour la série puisqu'elle ne porte aucun substituant susceptible d'interférer avec le groupe absorbant. Son dichroïsme révèle un important maximum à 230 mμ, qui se confond presque avec le maximum d'absorption isotrope (232 mμ). Son intensité relativement forte est d'emblée surprenante, comparée au dichroïsme

faible et de signe variable de la bande R. Si l'on veut bien retenir l'hypothèse de Mason ([5]) sur l'existence de plusieurs conformomères dont les dichroïsmes s'annuleraient ou presque dans la région de la bande R,



il faut dès lors envisager que le rapport entre l'activité optique de la bande K et celle de la bande R puisse ne pas être le même pour tous ces conformomères.

Les autres Δ^1 3-cétones, II à V (6), offrent divers encombrements au niveau du cycle A. Leurs intensités dichroïques dans la bande R suggèrent le classement II, III, IV et V quant aux interactions entre les positions 1

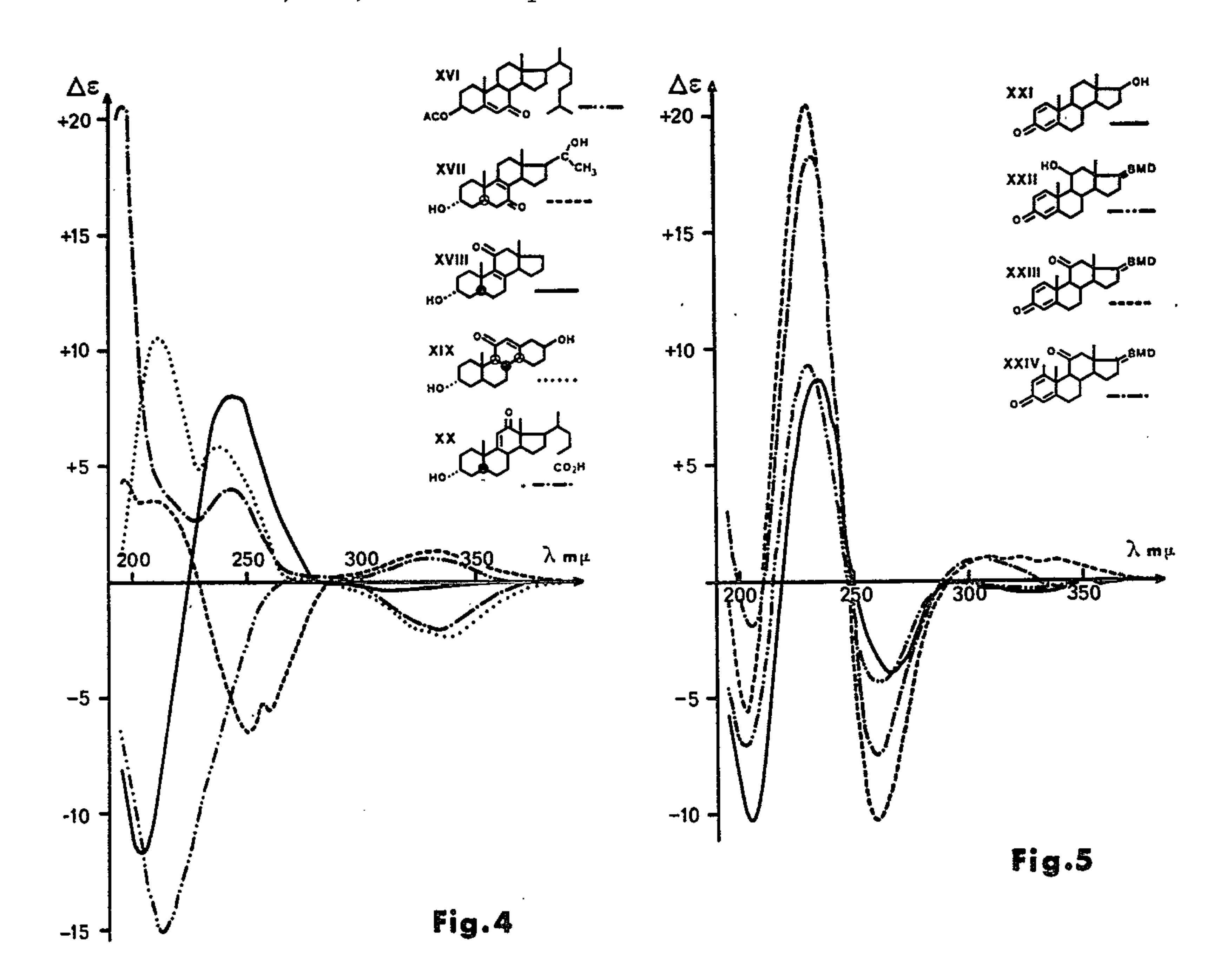


Fig.4

Fig.5

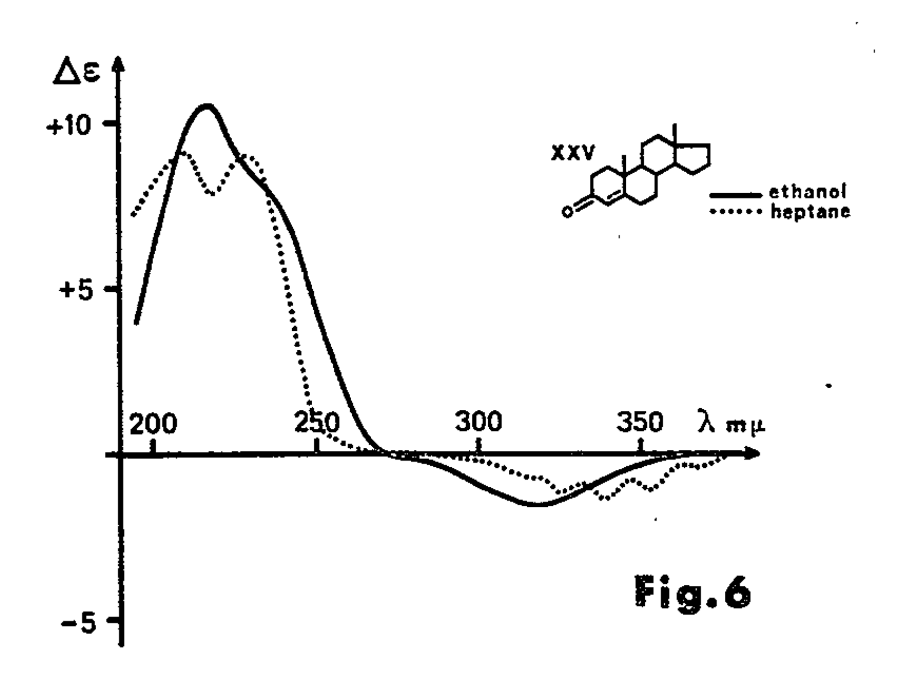


Fig.6

et 11, ce qui semble logique d'après les modèles. Toutefois, dans l'ultraviolet lointain, le dichroïsme se montre plus difficile à interpréter. D'une part, pour III, IV et V, la bande apparaît complexe, et le fait est particulièrement net pour III et V, où un maximum négatif apparaît à 245 mμ.

D'autre part, la présence de ce maximum négatif paraît liée à l'existence d'une cétone en 11 plutôt qu'à l'encombrement, car son amplitude se retrouve pour III et V. A l'inverse, les absorptions entre 215-230 mμ semblent plutôt dépendre de l'encombrement : c'est ainsi que les maximums positifs à 229 mμ pour II et à 218 mμ pour III sont fortement atténués par la présence du méthyle en 1 (IV et V).

3-céto Δ^4-stéroïdes (VI à XV). — Plusieurs Δ^4 3-céto stéroïdes offrant diverses jonctions 5-10 et/ou 8-9 montrent aussi une complexité dans la région 200-250 mμ (*fig.* 2). Il existe le plus souvent un maximum vers 240-250 mμ, parfois réduit à une simple inflexion (VI), puis un deuxième maximum vers 210-220 mμ. Le dichroïsme des bandes K apparaît ici beaucoup plus sensible aux modifications de structures que celui des bandes R. Ainsi, la suppression du méthyle en 10 (VI → VII) laisse inchangée l'activité optique entre 300 et 350 mμ, alors que la bande à 220 mμ diminue presque de moitié. Le cas le plus frappant est celui des testostérones (VI et VIII), où l'inversion du centre en 10 [7] modifie profondément le dichroïsme dans l'ultraviolet lointain.

Dans une autre série d'essais (*fig.* 3), les influences entre les positions 1 et 11 ont été spécialement examinées. On sait déjà que les bandes dichroïques R sont sensibles à cette nature d'interaction, aussi bien par le signe que par l'amplitude. Bien que les courbes se compliquent, dans l'ultraviolet lointain, d'au moins deux bandes dont le signe et l'intensité varient indépendamment selon la structure du composé, on observe un certain parallélisme entre la bande R et la bande K vers 250 mμ : pour celles-ci, les signes sont opposés et les intensités se classent dans le même ordre. Il n'en est pas de même pour la deuxième bande K, vers 220 mμ, qui conduit à un tout autre classement des intensités, le signe demeurant positif.

7-céto Δ^5 (XVI), *7-céto Δ^8* (XVII), *11-céto Δ^8* (XVIII), *11-céto Δ^{12}* (XIX) et *12-céto $\Delta^{9,11}$* (XX)-*stéroïdes*. — Les types réunis dans la figure 4 présentent en général deux maximums, comme la plupart des courbes précitées : l'un vers 240-250 mμ, le second vers 210-220 mμ. On note plus particulièrement dans le cas des cétones XVII et XVIII l'antipodalité entre les centres 5, 10 et 14 dans XVII et les centres 13, 14 et 10 dans XVIII, ce qui se traduit par l'antipodalité des courbes correspondantes entre 200 et 250 mμ. Ce fait semble prouver que la configuration du centre de jonction le plus éloigné de la double liaison dans le cycle contigu à celui portant le carbonyle, ayant en commun avec ce dernier la double liaison (centres 13 dans XVII et 5 dans XVIII), est sans influence marquante sur le dichroïsme puisque ces deux centres, bien que de même configuration, ne troublent pas la nature antipodale des courbes.

3-céto $\Delta^{1,4}$-stéroïdes (XXI à XXIV). — Ce dernier type examiné offre l'exemple d'une conjugaison où la double liaison supplémentaire entraîne

une complication plus marquée de la bande K (*fig.* 5). C'est ainsi que les courbes révèlent trois maximums proches de 205, 230-240 et 260 mμ, de signes tour à tour inversés. L'intensité des pics varie avec l'ensemble de la structure, mais le pic central semble demeurer le plus important. Les modifications apportées par les substituants en 11 et en 1 apparaissent aussi moins profondes que celles observées sur les Δ^1 et Δ^4 3-cétones; elles ne portent que sur les amplitudes.

De l'ensemble de ces données préliminaires se dégagent ainsi trois remarques nouvelles sur l'absorption dichroïque :

a. Les céto-stéroïdes α, β-éthyléniques présentent entre 200 et 300 mμ deux maximums d'intensité et de signe variables, dont l'origine semble encore mal définie. En effet, le spectre d'absorption isotrope ne montre dans cette zone qu'une seule transition de forte intensité dont la position en longueur d'onde correspond, dans l'ensemble, avec l'une des deux bandes.

L'emploi de l'hexane comme solvant provoque vers les courtes longueurs d'onde un déplacement du même ordre de grandeur pour les deux maximums (*fig.* 6), ce qui laisse par ailleurs présumer une analogie entre les deux transitions.

b. Pour la plupart des cétones soumises à l'examen, le dichroïsme de la bande R est de signe opposé à celui de la bande située vers 240 mμ. Dans ces conditions, la règle de Snatzke ([2c]), appliquée à la bande R et celle de Moscowitz ([3]) appliquée à la bande K conduisent à la même conformation. Mais plusieurs exceptions ont été détectées par nos mesures, dans lesquelles les bandes R et K ont une activité optique de même signe (IV, VIII, IX). Il est évident que ces cas particuliers échappent aux règles précédentes et qu'il n'est dès lors pas possible de relier le signe de l'activité optique et la conformation. Nous ne connaissons pas pour l'instant l'interprétation de ce phénomène mais, d'ores et déjà, il est clair qu'il est nécessaire de mesurer le dichroïsme dans les deux régions si l'on veut appliquer l'activité optique à l'analyse conformationnelle des cétones α, β-insaturées.

c. Le signe et l'intensité des deux bandes entre 200 et 300 mμ répondent mieux aux modifications survenant au voisinage du chromophore que ceux de la bande R. C'est là un avantage essentiel puisque de faibles variations de structure et de conformation peuvent ainsi être mises en évidence, avant d'en découvrir les exactes corrélations. Il est dès maintenant permis de souligner l'exemple de l'épimérie en 10 pour la testostérone (VI et VIII). L'inversion du méthyle 10 β du dérivé VI ne se caractérise dans le proche ultraviolet que par un petit décalage bathochrome. Or, la bande à 210 mμ s'inverse avec une amplitude comparable et la bande à 240-250 mμ disparaît presque. Ce double phénomène caractérise sans équivoque la nature de la jonction entre les cycles A et B.

En conclusion, la possibilité récemment offerte d'effectuer des mesures de dichroïsme précises dans la zone d'absorption des cétones conjuguées, entre 200 et 300 mμ, semble particulièrement apte à approfondir les relations entre l'activité optique et la structure moléculaire.

(*) Séance du 2 août 1965.

([1]) C. DJERASSI, *Optical Rotatory Dispersion*, McGraw-Hill, New York, 1960.

([2]) *a.* L. VELLUZ, M. LEGRAND et M. GROSJEAN, *Optical Circular Dichroism*, Verlag Chemie, Academic Press, 1965; *b.* K. SCHAFFNER et G. SNATZKE, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1965, p. 347; *c.* G. SNATZKE, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 413, 421 et 439.

([3]) C. DJERASSI, R. RECORDS, E. BUNNENBERG, K. MISLOW et A. MOSCOWITZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 870.

([4]) M. GROSJEAN et M. TARI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2034.

([5]) R. E. BALLARD, S. F. MASON et G. W. VANE, *Disc. Faraday Soc.*, n° 35, 1963, p. 43.

([6]) L'abréviation BMD (bisméthylènedioxy) correspond au blocage usuel de la chaîne 17 α, 21-dihydroxy 20-cétonique par le formaldéhyde.

([7]) L'acétate de 10 α-testostérone a été fourni par le Professeur R. Wenger (Zürich).

(35, *boulevard des Invalides, Paris*, 7e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure de la diaminodiphénylsulfone*. Note (*) de MM. **Marc Alleaume** et **Joseph Decap**, transmise par M. Jean Wyart.

La diaminodiphénylsulfone, ou « sulfone mère », en thérapie de la lèpre, de formule chimique $SO_2(C_6H_4NH_2)_2$, cristallise dans le système orthorhombique.

Les paramètres de maille sont les suivants :

$$a = 25,57 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad b = 8,07 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad c = 5,77 \pm 0,01 \text{ Å}.$$

4 molécules par maille, groupe de symétrie $P\,2_1\,2_1\,2_1$.

Les facteurs de structure ont été obtenus à partir de rétigrammes de De Jong, par comparaison visuelle.

Sur la projection xyO, la position de l'atome lourd a été déterminée par l'étude de la fonction de Patterson; la fonction signes de l'atome lourd, et la recherche systématique d'un enchaînement cohérent des liaisons hydrogène ont complété l'hypothèse de départ. La troisième coordonnée z a été obtenue par déplacement de la molécule le long de cet axe.

La structure a été affinée automatiquement par la méthode des moindres carrés, sur ordinateur I. B. M. 1620, 792 réflexions indépendantes, supérieures au minimum d'intensité observable ont été utilisées.

Les coordonnées atomiques suivantes correspondent à un facteur de reliabilité de 0,13.

	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.
S	0,374	0,331	0,126
O_1	0,369	0,313	0,376
O_2	0,357	0,195	−0,016
N_1	0,600	0,443	−0,076
N_2	0,277	0,961	−0,183
C_1	0,442	0,365	0,059
C_2	0,462	0,302	−0,150
C_3	0,513	0,332	−0,198
C_4	0,546	0,418	−0,027
C_5	0,526	0,477	0,177
C_6	0,471	0,450	0,231
C_7	0,342	0,516	0,038
C_8	0,348	0,654	0,176
C_9	0,326	0,799	0,098
C_{10}	0,297	0,807	−0,119
C_{11}	0,291	0,660	−0,244
C_{12}	0,314	0,513	−0,174

Le coefficient moyen d'agitation thermique est de 2,5 Å².

Nous poursuivons l'affinement pour préciser les paramètres de position et d'agitation thermique.

Les figures 1 et 2 représentent les projections de la structure sur les plans xyO et xOz.

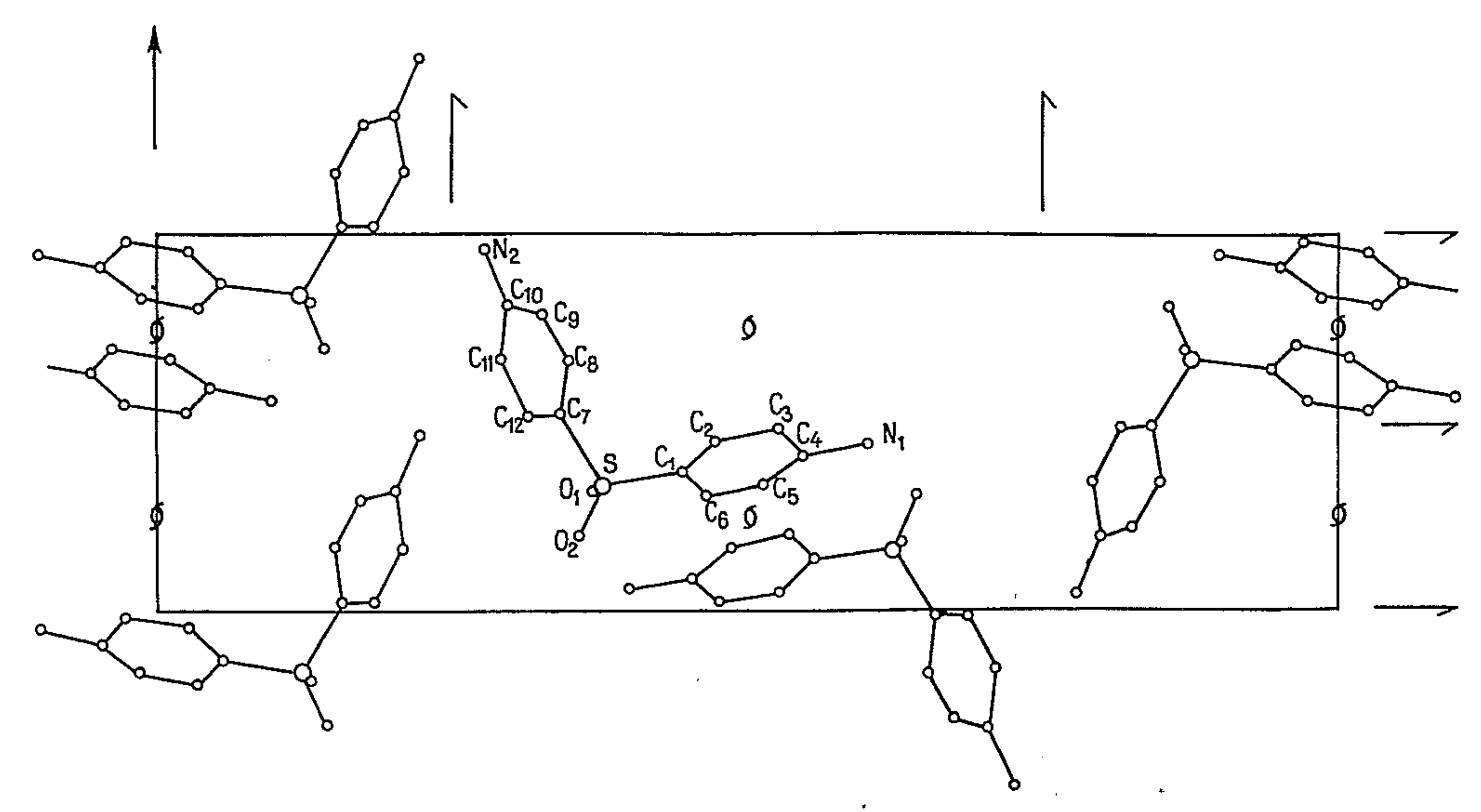


Fig. 1.

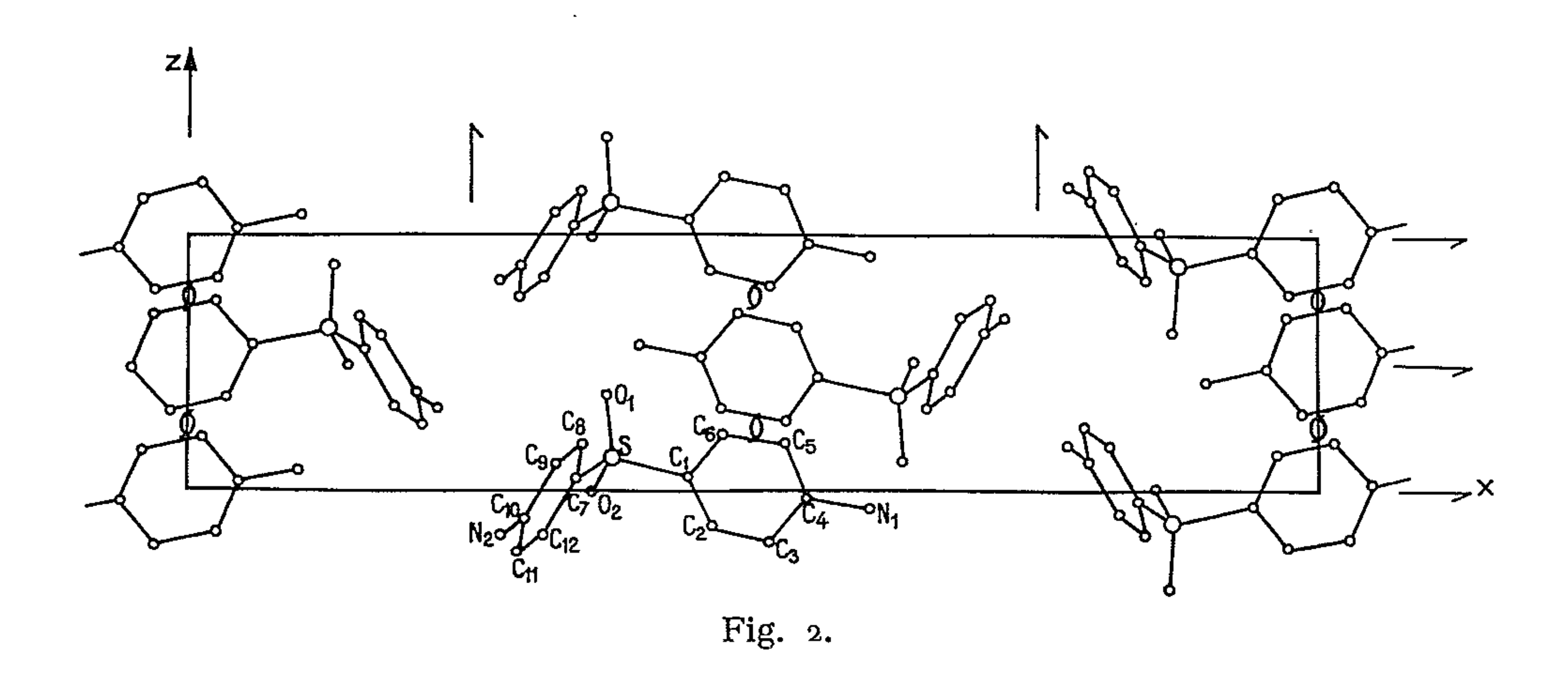


Fig. 2.

Il semble, à ce stade de l'affinement, que la molécule présente la symétrie *mm*.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(*Laboratoire de Cristallographie, Faculté des Sciences, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction des gem-dibromométhylènecyclopropanes par le sodium et le méthanol.* Note (*) de MM. **Arthur Bézaguet** et **Marcel Bertrand**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réduction par le sodium et le méthanol aqueux des gem-dibromométhylènecyclopropanes obtenus par addition du dibromocarbène sur les diènes-1.2, conduit à un mélange d'alcoylméthylènecyclopropanes et d'alcoylcyclopropènes.

Les dihalogénocarbènes s'additionnent sur les dialcoyl-3.3 diènes-1.2,

$$\begin{matrix} R_1 \searrow \\ \quad C=C=CH_2 \\ R_2 \nearrow \end{matrix}$$

pour donner des dihalogénométhylènecyclopropanes avec d'excellents rendements [(1), (2)]. Doering ayant montré que les dihalogéno-1.1 cyclopropanes étaient réduits en cyclopropanes par le sodium et le méthanol humide (3), il était intéressant de voir si cette méthode était applicable à la réduction des gem-dibromométhylènecyclopropanes. On disposerait, dans ce cas, d'une voie d'accès commode aux hydrocarbures de la série du méthylènecyclopropane dont la synthèse reste difficile et qui n'ont fait l'objet que d'un nombre limité de travaux [(4) à (8)]. La technique utilisée pour cette réduction est celle décrite par Winstein et Sonnenberg pour la conversion du dibromonorcarène en norcarène-3 (9). Après élimination du dérivé gem-dibromé non réduit, la fraction hydrocarbonée est redistillée sur colonne à bande tournante.

Deux fractions principales sont ainsi séparées : un dérivé du cyclopropène, un dérivé du méthylènecyclopropane. Les rendements par rapport au dérivé gem-dibromé effectivement réduit sont de 9 à 10 % en cyclopropène, 35 à 40 % en méthylènecyclopropane. Les résultats (constantes physiques, spectres infrarouge et ultraviolet) sont rassemblés dans les tableaux I et II.

Les structures proposées sont en accord avec les spectres de résonance magnétique nucléaire.

Les glissements chimiques et les constantes de couplage sont indiqués dans le tableau III.

En conclusion, l'addition du dibromocarbène aux diènes-1.2, suivie de la réduction par le sodium et le méthanol humide des dérivés gem-dibromés obtenus, constitue une méthode de synthèse valable des hydrocarbures de la série du méthylènecyclopropane.

TABLEAU III.

(*δ en parties par million, J en cycles par seconde pour les protons des divers groupements mentionnés.*)

Composé.	$=CH_2$.	$(CH_3)_2C$	$>CH_2$ du cycle triangulaire.	$>C=$ H (H vinylique).	$-CH_3$ allylique.	$-CH_2-$ de $-C_2H_5$.	$-CH_3$ lié au cycle triangulaire.	$-CH_3$ de $-C_2H_5$	$-CH_2-$ du cycle hexagonal.	Rapports des intensités intégrées.
	2 multiplets	Singulet	Triplet	–	–	–	–	–	–	
(I_A)....	$\delta = 5,12$	$\delta = 1,07$	$\delta = 0,77$	–	–	–	–	–	–	2, 6, 2
	$\delta = 5,24$	–	J = 2	–	–	–	–	–	–	
	–	Singulet	–	–	Signal dédoublé	–	–	–	–	
(I_B)....	–	$\delta = 1,09$	–	$\delta = 6,73$	$\delta = 2,05$	–	–	–	–	6, 1, 3
	–	–	–	–	J = 1,4	–	–	–	–	
	2 multiplets	–	Triplet	–	–	Quadruplet	Singulet	Triplet	–	
(II_A)...	$\delta = 5,22$	–	$\delta = 0,85$	–	–	$\delta \simeq 1,46$	$\delta = 1,12$	$\delta = 0,92$	–	2, 2, 2, 3, 3
	$\delta = 5,32$	–	J = 2	–	–	–	–	J = 7	–	
	–	–	–	–	Signal dédoublé	Quadruplet	Singulet	Triplet	–	
(II_B)...	–	–	–	$\delta = 6,68$	$\delta = 2,05$	$\delta = 1,47$	$\delta = 1,07$	$\delta = 0,67$	–	1, 3, 2, 3, 3
	–	–	–	–	J = 1,5	–	–	–	–	
	2 multiplets	–	Triplet	–	–	–	–	–	Signal dissymétrique	
(III_A)...	$\delta = 5,2$	–	$\delta = 0,86$	–	–	–	–	–	$\delta = 1,52$	2, 2, 10
	$\delta = 5,36$	–	J = 2	–	–	–	–	–	–	
	–	–	–	Singulet	Signal dédoublé	–	–	–	Massif à 2 maximums	
(III_B)...	–	–	–	$\delta = 6,78$	$\delta = 2,1$	–	–	–	$\delta = 1,48$	1, 3, 10
	–	–	–	–	J = 1,3	–	–	–	$\delta = 1,40$	
(V_A)+	–	Singulet	Singulet	Aucun signal	–	–	–	–	–	
isomère	–	$\delta = 1,17$	$\delta = 0,97$	–	–	–	–	–	–	
cis...	–	–	Doublet	–	–	–	–	–	–	12, 4
	–	–	$\delta = 0,93$	–	–	–	–	–	–	
	–	–	J = 1	–	–	–	–	–	–	
	–	2 groupes de signaux	2 multiplets	Singulet	Le spectre comporte en outre un quadruplet centré à $\delta = 1,58$ (proton isolé lié au cycle cyclopropanique)					$\simeq$
(V_B)...	–	$\delta = 1,15$	$\delta = 0,83$	$\delta = 6,63$						12, 1, 1, 1, 1,
	–	$\delta = 1,1$	$\delta = 0,5$	–						
(IV_A)...	–	–	–	Multiplet	Le spectre comporte en outre un ensemble de massifs dont les signaux n'ont pu être attribués mais dont l'intégration totale correspond à 15 protons					
	–	–	–	$\delta = 5,71$						

N. B. I. — Le spectre de IB est identique à celui publié par G. L. Closs [10].

N. B. II. — Les spectres ont été enregistrés sur Varian A 60, référence tétraméthylsilane.

TABLEAU I.

Dérivé traité	Produits obtenus	E°C/mm	nD	d4
CH_3, CH_3, =CH_2, Br Br	CH_3, CH_3, = CH_2 (I_A)	45 – 46 (760)	1,404 (18°C)	0,6997 (18°C)
	CH_3, CH_3, –CH_3 (I_B)	41,5 – 42 (760)	1,387 (22°C)	0,6885 (22°C)
CH_3, C_2H_5, =CH_2, Br Br	CH_3, C_2H_5, =CH_2 (II_A)	51,5 – 52 (306)	1,415 (24°C)	0,725 (24°C)
	CH_3, C_2H_5, –CH_3 (II_B)	70 – 70,5 (760)	1,4022 (23°C)	0,7197 (23°C)
=CH_2, Br Br	CH_2 (III_A)	54,5 – 55 (38)	1,4672 (23°C)	0,8398 (23°C)
	CH_3 (III_B)	52 – 52,5 (40)	1,4562 (23°C)	0,8328 (23°C)
Br, Br	(IV_A)	61 – 62 (7)	1,4975 (23°C)	0,890 (23°C)
CH_3 CH_3, (+ isomère cis), H_3C CH_3 Br Br	CH_3 CH_3, CH_3 CH_3 (V_A) (+ isomère cis)	53,5 (43)	1,444 (27°C)	0,764 (27°C)
	CH_3, CH_3, H_3C CH_3 (V_B)	55 (42)	1,4378 (28°C)	0,7797 (28°C)

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) W. J. BALL, S. R. LANDOR, *Proc. Chem. Soc.*, 1961, p. 246.

(2) A. BÉZAGUET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3371.

(3) W. E. DOERING et A. K. HOFFMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6162.

(4) J. T. GRAGSON, K. W. GREENLEE, J. M. DERFER et C. E. BOORD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3344.

(5) L. FRIEDMAN et H. SHECHTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1002.

(6) A. T. BLOMQUIST et D. J. CONNOLLY, *Chem. Ind.*, 1962, p. 310.

(7) J. P. CHESICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2720.

(8) H. D. HARTZLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 526.

TABLEAU II.

	Solvant.	Concentration (mole.l⁻¹).	λ_{max} (mμ).	ε_{max}.	(cm⁻¹).
(I_A)	Éthanol absolu.....	1,495.10⁻³	213	450	3 075 ν (=C—H) ; 1 750 ν (C=C) ; 1 010 (déformation du cycle) ; 885 τ (=CH_2)
	n-hexane..........	1,161 »	208	835	
(I_B)	Éthanol absolu.....	0,753 »	215	1 220	3 070 ν (=CH) ; 1 764 ν (C=C) ; 1 017, 695 (très forte) (=CH) (déformation hors du plan)
	n-hexane..........	0,417 »	206	2 540	
(II_A)	Éthanol absolu.....	1,406 »	213	500	3 070 ν (=CH) ; 1 750 ν (C=C) ; 1 010 (déformation du cycle) ; 885 τ (=CH_2)
	n-hexane..........	1,094 »	204	Inflexion	
			208	850	
(II_B)	Éthanol absolu.....	1,172 »	217-218	1 000	3 070 ν (=CH) faible, 1 764 ν (C=C) forte, 695 (très forte (=CH) (déformation hors du plan)
	n-hexane..........	0,633 »	210	1 690	
(III_A)	Éthanol absolu.....	1,458 »	213	515	3 060 ν (=CH) ; 1 754 ν (C=C) ; doublet à 1 030 et 1 010 (déformation du cycle); 880 τ (=CH_2)
			203	Inflexion	
	n-hexane..........	1,008 »	207	920	
(III_B)	Éthanol absolu.....	0,587 »	215	1 515	3 075 ν (=CH) faible ; 1 767 ν (C=C) ; 990 [déformation du cycle (?)]; 695 (très forte) (=CH) (déformation hors du plan)
			218	Inflexion	
	n-hexane..........	0,475 »	209	2 125	
(IV_A)	Éthanol absolu.....	0,7086 »	213	1 200	3 003 ν_s (>CH_2 du cycle à trois carbones); 1 760 ν (C=C) très faible; triplet à 1 030, 1 013, 990 (déformation du petit cycle)
	n-hexane..........	1,738.10⁻⁴	205	4 500	
(V_A)	Éthanol absolu.....	3,47 »	215	1 615	3 050 ν_s (>CH_2 du cycle à trois carbones); pas d'absorption dans la région éthylénique, 1 012 (déformation du cycle)
	n-hexane..........	2,785 »	207	3 120	
(V_B)	Éthanol absolu.....	1,843 »	219-220	4 940	3 100 ν (>CH_2 du cycle), 1 760 ν (C=C) forte; 1 030-1 000 déformation du cycle; 720 et 670 (=CH) (déformation hors du plan)
	n-hexane..........	1,776 »	214	5 550	

(9) S. WINSTEIN et J. SONNENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3240.
(10) G. L. CLOSS et L. E. CLOSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 100.

(Laboratoire de Chimie S.P.C.N. II, Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, 1er, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des composés organomagnésiens sur le phénoxy-2 tétrahydropyranne et l'allyloxy-2 tétrahydropyranne.* Note (*) de MM. **Jean Colonge** et **Jean Buendia**, présentée par M. Marcel Delépine.

Un procédé commode de préparation des alcoyl-2 tétrahydropyrannes consiste à traiter le phénoxy-2 tétrahydropyranne par les composés organomagnésiens; l'action de ces mêmes réactifs sur l'allyloxy-2 tétrahydropyranne conduit à des hydrocarbures éthyléniques et à des glycols-1.5.

Depuis V. Grignard ([1]), on sait que les composés organomagnésiens réagissent à chaud sur les acétals pour donner des éthers-oxydes; cette réaction a été ensuite exploitée par divers auteurs sur des acétals à fonction simple et à fonctions complexes; tout récemment, Quelet et coll. ([2]) ont fait réagir les magnésiens sur l'acétal de l'acroléine et ont obtenu un mélange d'éther-oxyde allylique normal et d'éther-oxyde vinylique isomère.

Les alcoxy-2 tétrahydropyrannes (I) constituent des acétals particuliers et si R est aliphatique saturé, les magnésiens sont sans action ainsi que l'un de nous ([3]) l'a déjà signalé; par contre, nous avons observé une réaction de substitution si R est un groupe aryle; il se forme un alcoyl-2 tétrahydropyranne (II) avec un rendement de 50 % quelles que soient les conditions de température.

Les composés dimagnésiens se comportent aussi de la même façon en réagissant sur deux molécules de phénoxy-2 tétrahydropyranne; il se forme des di-(α-tétrahydropyrannyl) alcanes (III).

Enfin, si R dans (I) est un groupement allylique, on observe à 100° la formation d'un glycol-1.5 (V) et d'un hydrocarbure éthylénique (VI), la réaction exigeant deux molécules de magnésien pour une de (IV). Toutefois, l'hydrocarbure éthylénique est rarement isolable pur car il est difficilement séparable du toluène qui sert de solvant; cependant, avec le bromure de phénylmagnésium, l'allylbenzène formé est obtenu pur. On peut supposer que la réaction précédente procède, dans un premier stade, par transfert électronique circulaire (VII), alors que dans un deuxième stade, la seconde molécule d'organométallique réagit sur le tétrahydropyrannolate bromomagnésien à la façon classique pour donner un glycol-1.5.

Le mécanisme précédent est corroboré par le fait qu'en utilisant non plus (IV) mais l'(α-tétrahydropyrannyloxy)-4 butène-2 (VIII), on obtient comme hydrocarbure éthylénique le phényl-3 butène-2 (IX).

Pour les détails expérimentaux et pour les composés obtenus et non décrits ici, *voir* ([4]).

Éthyl-2 tétrahydropyranne $C_7H_{14}O$ (II, $R = C_2H_5$) : liquide, Rdt 51 %; $É_{750}$ 128-129°; d_4^{25} 0,859; n_D^{25} 1,4480; en accord avec litt. ([5]).

Propyl-2 tétrahydropyranne $C_8H_{16}O$ (II, $R = C_3H_7$) : liquide d'odeur camphrée, Rdt 58 %; $É_{752}$ 152°; d_4^{25} 0,850; n_D^{25} 1,4368; litt. ([5]).

(I) (II) (III)

(IV) (VIII)

$R'-CHOH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$ (V)

$R'-CH_2-CH=CH_2$ (VI)

(VII)

$MgBr + C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$

$C_6H_5-CH(CH_3)-CH=CH_2$ (IX)

Allyl-2 tétrahydropyranne $C_8H_{14}O$ (II, $R = C_3H_5$) : liquide d'odeur fruitée; Rdt 48 %; $É_{748}$ 149-150°; d_4^{25} 0,856; n_D^{25} 1,4301; composé déjà préparé ([6]).

Phényl-2 tétrahydropyranne $C_{11}H_{14}O$ (II, $R = C_6H_5$) : liquide visqueux, Rdt 52 %; $É_{16}$ 118°; d_4^{25} 1,014; n_D^{25} 1,5282; en accord avec litt. ([5]).

Di-(α-tétrahydropyrannyl)-1.4 *butane* $C_{14}H_{26}O_2$ (III, $n = 4$) : liquide visqueux, Rdt 42 %; $É_{1,5}$ 128-130°; d_4^{25} 0,9625; n_D^{25} 1,4720; en accord avec litt. ([7]).

Di-(α-tétrahydropyrannyl)-1.5 *pentane* $C_{15}H_{28}O_2$ (III, $n = 5$) : liquide visqueux, Rdt 41 %; $É_1$ 139-141°; d_4^{25} 0,9535; n_D^{25} 1,470.

Di-(α-tétrahydropyrannyl)-1.6 *hexane* $C_{16}H_{30}O_2$ (III, $n = 6$) : liquide visqueux; Rdt 41 %; $É_{0,9}$ 143-144°; d_4^{25} 0,951; n_D^{25} 1,4690.

Décanediol-1.5 $C_{10}H_{22}O_2$ (V, $R' = n\text{-}C_5H_{11}$) : liquide obtenu par action du bromure d'amylmagnésium sur (IV), Rdt 42 %; $É_{0,6}$ 124-126°; n_D^{25} 1,4561.

(α-tétrahydropyrannyloxy)-4 *butène*-2 $C_9H_{16}O_2$ (VIII) : liquide, Rdt 83 %; $É_{17}$ 84-85°; d_4^{25} 0,947; n_D^{25} 1,4502.

Phényl-3 *butène*-1 $C_{10}H_{12}$ (IX) : action du bromure de phénylmagnésium sur (VIII) : liquide, Rdt 48 %, $É_{55}$ 89-90°; d_4^{25} 0,892; n_D^{25} 1,5070; composé connu [8].

(*) Séance du 26 juillet 1965.

[1] V. GRIGNARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 33, 1905, p. 612.
[2] R. QUELET et coll., *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1191.
[3] J. COLONGE et A. GIRANTET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1166.
[4] J. BUENDIA, *Thèse doctorat*, Lyon, 1965, n° 369.
[5] R. PAUL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1935, p. 313.
[6] O. RIOBÉ et L. GOUIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2258.
[7] L. GOUIN, *Ann. Chim.*, 5, 1960, p. 529.
[8] W. WILSON et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2019.

(Faculté des Sciences, Chimie organique, 1, rue Raulin, Lyon, 7e, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'amino-5 pentanol-1 ones-4 N-disubstituées.* Note (*) de MM. **Roland Aguilera** et **Gérard Descotes**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les amino-5 pentanol-1 ones-4 N-disubstituées (IV) peuvent être obtenues par action des amines secondaires sur le chloro-3 hydroxy-2 tétrahydropyranne (I) ou sur le tétrahydropyrannediol-2.3 (III).

L'obtention de dihydrofurfurylamines (VI) par action des amines secondaires sur le chloro-3 hydroxy-2 tétrahydropyranne (I) dans des conditions expérimentales déjà signalées [1] permettait de supposer la formation intermédiaire d'amino-5 pentanol-1 ones-4 N-disubstituées (IV), susceptibles de se cyclodéshydrater en (VI).

Conformément à cette hypothèse, les composés (IV) ont été effectivement isolés dans la réaction des amines secondaires avec (I) en modifiant sensiblement les conditions opératoires (méthode *c*). D'autre part, ces mêmes dérivés (IV) peuvent être préparés à l'aide de deux intermédiaires à savoir : les chloro-3 amino-2 tétrahydropyrannes substitués (II) selon la méthode (*a*) et le tétrahydropyrannediol-2.3 (III) selon la méthode (*b*).

Méthode (*a*). — On condense directement les amines secondaires avec le chloro-3 hydroxy-2 tétrahydropyranne (I) dans l'éther à température ambiante. Les composés (II) obtenus sont peu stables mais leurs caractéristiques spectrales (infrarouges) confirment leur structure cyclique. Chauffés en solution dioxannique ou alcoolique, les composés (II) donnent (IV) en présence de la quantité stœchiométrique d'amine secondaire.

Méthode (*b*). — La chlorhydrine (I) est initialement transformée en tétrahydropyrannediol-2.3 (III) qui réagit à température ambiante en présence de carbonate de potassium avec la quantité stœchiométrique d'amine secondaire pour former (IV). Cette réaction dérive de la transposition d'Amadori signalée pour les sucres [2] lors du passage des glucosylamines aux désoxy-1 amino-1 cétoses.

Méthode (*c*). — Le chauffage en solution alcoolique vers 70-100° de (I) avec un excès d'amine secondaire donne un mélange séparable, en chromatographie en phase vapeur, de composés (IV), (V) et (VI) dont les proportions varient selon le temps de chauffage, la nature et la quantité de l'amine secondaire engagée.

Les structures de (IV) sont confirmées par :

— infrarouge : bandes alcool vers 3 370-3 400 cm^{-1} et bande carbonyle vers 1715-1725 cm^{-1};

— R. M. N. : (60 Mc/s; référence TMS) : 2 protons en position 5 vers $3{,}10.10^{-6}$ (singulet), le proton hydroxylique vers $4{,}3.10^{-6}$ (singulet) et les 6 protons portés par les carbones 1, 2 et 3 respectivement vers $3{,}45.10^{-6}$, $1{,}75.10^{-6}$ et $2{,}55.10^{-6}$.

Cl
O OH
(I)
(a) (c) (b)
Cl
O N(R)$_2$
(II)
OH
O OH
(III)

$HOCH_2—CH_2—CH_2—C(=O)—CH_2—N(R)_2$

(IV)

N(R)$_2$
O OC$_2$H$_5$
(V)

O CH$_2$—N(R)$_2$
(VI)

L'étude des conditions de la cyclodéshydratation de (IV) en (VI) doit permettre de confirmer l'ensemble du mécanisme d'action des amines secondaires sur (I). On peut cependant déjà envisager une transposition de type Amadori sur les composés intermédiaires (II) ou (III). Ces réactions sont actuellement en cours d'étude avec les amines primaires.

N-*diméthylamino*-5 *pentanol*-1 *one*-4 $C_7H_{17}NO_2$ (IV, $R = CH_3$); liquide, $É_{4,5}$ 90°; n_D^{25} 1,4580. *Picrate*, F 111° (alcool).

N-*diéthylamino*-5 *pentanol*-1 *one*-4 $C_9H_{21}NO_2$ (IV, $R = C_2H_5$), liquide; $É_{2,5}$ 98°; d_4^{25} 0,972; n_D^{25} 1,4572. *Picrate*, F 101° (alcool).

N-*morpholyl*-5 *pentanol*-1 *one*-4 $C_9H_{17}NO_3$

$$[IV, (R)_2 = CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2],$$

liquide; $É_{1,5}$ 138°; d_4^{25} 1,121; n_D^{25} 1,4855. *Picrate*, F 160° (alcool).

N-*pipéridyl*-5 *pentanol*-1 *one*-4 $C_{10}H_{19}NO_2$ [IV, $(R)_2 = (CH_2)_5$], liquide; $É_{13}$ 150°; d_4^{25} 1,030; n_D^{25} 1,4830. *Picrate*, F 128° (alcool).

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) G. DESCOTES et J.-CL. SOULA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2636.

(2) J. E. HODGE, *Advances in Carbohydrate Chemistry*, 10, 1955, p. 619.

(*École Supérieure de Chimie industrielle, Chimie organique*, 93, *rue Pasteur, Lyon*, 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dialcoylamino-esters et -étheroxydes à activité antispasmodique.* Note (*) de MM. **Étienne Szarvasi**, **Michel Bayssat** et **Louis Fontaine** ([1]), présentée par M. Marcel Delépine.

Une légère modification de la structure précédemment décrite, ainsi que le remplacement du radical tétrahydrofurfuryl par un reste propényl, buténylou furfuryl, fournit des substances musculotropes à activité égale ou supérieure à celle de la papavérine, mais inférieure à celle de la série précédente ([2]).

La présente série correspond à la formule générale :

$$\overset{R}{\overset{|}{-CH}}-X-(CH_2)_2-Z$$

où X représente soit un groupe CO_2, soit $CH_2—O—$; Z est un groupe aminé et R = propényl, butényl ou furfuryl.

Quoique la plupart des produits possèdent une activité anesthésique locale et quelques-uns une activité centrale ([3]), l'étude actuelle ne concerne que l'effet antispasmodique.

Le tableau, ci-dessous, résume les produits étudiés.

N°	R.	X.	Z.	Rdt (%).	Constantes.
1....	$CH_3—CH=CH—CH_2—$	$—CO_2—$	N⟨ ⟩	60	$\acute{E}_{0,4}$ 168–170° ; n_d^{25} 1,567
1 *a*...	Oxalate acide	–	–	84,5	F 149–151° [alcool]
1 *b*...	Phosphate acide	–	–	84	F 133–135° [alcool]
2....	$CH_3—CH=CH—CH_2—$	$—CH_2—O—$	$—N(C_2H_5)_2$	73	$\acute{E}_{0,27}$ 145,5–146°,5 ; n_d^{23} 1,552 ; d_4^{23} 0,957
2 *a*...	Iodométhylate	–	–	69	F 80–82° [platine chauffante] (alcool-éther) hygroscopique
3....	$CH_3—CH=CH—CH_2—$	$—CH_2O—$	$N(CH_3)_2$	74	$\acute{E}_{0,18}$ 143–145° ; n_d^{23} 1,573 ; d_4^{22} 0,989
3 *a*...	Iodométhylate	–	–	54	F 80–82° (alcool-éther)
4....	$CH_3—CH=CH—CH_2—$	$—CH_2O—$	—N⟨ ⟩	62,5	$\acute{E}_{0,1}$ 158–160° ; n_d^{20} 1,5688
4 *a*...	Phosphate acide	–	–	84	F 112–114° [platine chauffante] (alcool-éther)
5....	$CH_3—CH=CH—CH_2—$	$—CO_2—$	—N⟨ ⟩O	43	$\acute{E}_{0,4}$ 175–177 ; n_d^{19} 1,5742
5 *a*...	Oxalate acide	–	–	85,5	F 146–148° (alcool)

N°	R.	X.	Z.	Rdt (%).	Constantes.
6....	$CH_3-CH=CH-CH_2-$	CO_2	$-N\langle\,\rangle$	50,5	$É_{0,8}$ 162-164° n_d^{23} 1,574
6 *a*...	Oxalate acide (insoluble dans H_2O)	–	–	79	F 177-178° (alcool)
7....	$CH_3-CH=CH-CH_2-$	CO_2	$-N\langle\,\rangle N-CH_3$	27	$É_{0,4}$ 180-182°
7 *a*...	Bioxalate acide (insoluble dans H_2O)	–	–	40	F 192-194° [déc.] (alcool)
8....	$CH_3-CH=CH-CH_2-$	$-CH_2O-$	$-N\langle\,\rangle$	56	$É_{0,35}$ 162-164° n_d^{23} 1,5695
8 *a*...	Oxalate acide (insoluble dans H_2O)	–	–	84	F 100-103° [platine chauffante] (alcool)
8 *b*...	Iodométhylate	–	–	78	F 81-83° [platine chauffante] (alcool)
9....	$CH_3-CH=CH-CH_2-$	$-CH_2O-$	$-N\langle\,\rangle O$	31	$É_{0,9}$ 160-162°
9 *a*...	Oxalate acide	–	–	90	F 72-74° [platine chauffante] (acétate d'éthyle)

A l'exception des produits 5 et 7, lesquels sont préparés par estérification azéotropique de l'acide α-(naphtyl-1) hexène-Δ^4-oïque avec l'hydroxyéthylamine correspondante, au sein du xylène, en présence d'acide *p*-toluène sulfonique, tous les esters sont obtenus par condensation de l'acide avec la β-halogénoéthylamine correspondante dans l'isopropanol. Les éther-oxydes sont synthétisés comme précédemment ([2]) à partir des alcools, lesquels sont obtenus par réduction des esters méthyliques au $LiAlH_4$:

N°	R.	X.	Z.	Rdt (%).	Constantes.
10....	(naphtyl-1) $CH_3-CH=CH-CH_2-CH-CH_2OH$	–	–	Quantitatif	$É_1$ 136° n_d^{21} 1,604 $d_4^{21,5}$ 1,0493
10 *a*...	Phényluréthane	–	–	–	F 75-77° (CCl_4) [platine chauffante]
11....	(naphtyl-1) $CH_2=CH-CH_2-CH-CH_2OH$	–	–	76,5	$É_{0,4}$ 124-125° n_d^{26} 1,607 d_4^{25} 1,045

L'α-(naphtyl-1) β-furylpropanol-1 a été déjà écrit ([4]).

N°	R.	X.	Z.	Rdt (%).	Constantes.
12....	$CH_2=CH=CH_2-$	$-CH_2O-$	$-N(C_2H_5)_2$	58	$É_{0,5}$ 132-133° n_d^{23} 1,5672 d_4^{22} 0,9916
12 *a*...	Oxalate acide	–	–	67	F 57-58° [platine chauffante] (acétate d'éthyle)

N°	R.	X.		Rdt (%).	Constantes.
12 *b*...	Phosphate acide	–	–	60	F 95-97° [platine chauffante] (alcool-éther)
13....	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}$	$—CH_2O—$	—N⟨ ⟩	67	$É_{0,38}$ 150-152° n_d^{24} 1,5659
13 *a*...	Oxalate acide	–	–	84	F 73-74° [platine chauffante] (alcool-éther)
14....	O $—CH_2—$	$—CH_2O—$	—N⟨ ⟩	69	$É_1$ 174-176° $n_d^{21,5}$ 1,5818
14 *a*...	Oxalate acide	–	–	96	F 121,5-123°,5 (alcool)
15....	O $—CH_2—$	$—CH_2O—$	$—N(C_2H_5)_2$	72	$É_{0,45}$ 153-155° $n_d^{24,5}$ 1,577
15 *a*...	Fumarate acide	–	–	74	F 96-97° (acétate d'éthyle)

Les coefficients ci-dessous indiquent les activités papavériniques *in vitro* de quelques-uns de ces produits (Papavérine= 100).

N°	Coefficients.	N°	Coefficients.
1 *b*..................	300	9 *a*..................	75
2 *a*..................	500–1000	12 *b*..................	167
3 *a*..................	1500	13 *a*..................	100
4 *a*..................	600	14 *a*..................	100
5 *a*..................	100	15 *a*..................	200
8 *b*..................	800		

Comme il ressort de ce tableau, les meilleures activités sont obtenues avec les étheroxydes, où R = butényl, et des groupes aminés peu encombrés. L'activité diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire du groupe aminé. *Voir* produits $3a > 2a > 8b > 4a$. Dans cette série, les étheroxydes sont considérablement plus actifs que les esters : $4a > 1b$. Le remplacement du reste butényl par un propényl ou furfuryl entrîane également une diminution d'activité : $2a > 15a > 12b$.

Sauf indication contraire, les points de fusion sont déterminés dans un tube capillaire chauffé au bain d'air dans un appareil « Gallenkamp »

Les analyses centésimales correspondent aux valeurs attendues.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Claude Letourneur et Bernard Auger.

(2) E. Szarvasi, M. Bayssat et L. Fontaine, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3095.
(3) E. Szarvasi, Mlle L. Neuvy et L. Fontaine, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 920.
(4) E. Szarvasi et L. Fontaine, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 3113-3118.

(*Société L. I. P. H. A., 115, avenue Lacassagne, Lyon, 3e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la transposition de Claisen aux éthers vinyl-propargyliques.* Note (*) de M. **Pierre Cresson**, transmise par M. Georges Champetier.

Plusieurs éthers vinyl-propargyliques sont décrits; ils conduisent, par transposition thermique, à des mélanges d'aldéhyde β-allénique et diénique, dont les pourcentages sont précisés.

La condensation d'un alcool α-éthylénique et d'un aldéhyde α-ramifié conduit, suivant Brannock ([1]), à l'acétal ou à l'éther vinyl-allylique correspondant.

Plusieurs auteurs ont appliqué cette synthèse à la série propargylique [([2]), ([3]), ([4])].

Nous avons indiqué récemment ([5]) une méthode d'obtention assez générale des éthers vinyl-allyliques. Il paraissait intéressant d'appliquer cette synthèse à la série acétylénique où les dérivés magnésiens sont facilement accessibles.

La condensation du Grignard acétylénique et d'un éther α-chloré β'-bromé s'effectue normalement, en conduisant aux éthers (I).

$$\underset{\displaystyle (I)}{R-C\equiv C-\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{CH}}-O-CH_2CH_2Br}$$

Nous avons obtenu avec un excellent rendement les termes suivants :

$$R = H,\ CH_3,\ C_2H_5,\ C_6H_5$$
$$R_1 = H,\ CH_3$$

Par perte d'hydracide, les éthers (I) conduisent aux dérivés (II)

$$\underset{\displaystyle (II)}{R-C\equiv C-\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{CH}}-O-CH=CH_2}$$

(II) est généralement accompagné de son isomère allénique (II_a) formé vraisemblablement aussitôt après la débromhydratation :

$$\underset{\displaystyle (II_a)}{R-CH=C=\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{C}}-O-CH=CH_2}$$

C'est ainsi que la potasse sèche conduit aux mélanges suivants :

R.	R_1.	(II) (%).	(II_a) (%).
H	H	58	42
H	CH_3	66	33

Les pourcentages sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse et les produits sont bien caractérisés en spectrographie infrarouge. On voit que le méthyle diminue la proportion d'allénique.

Les deux *mélanges* ont les constantes physiques suivantes :

R.	R_1.	$É_{760}$.	n_D^{23}.
H	H	74	1,4400
H	CH_3	81	1,4282

L'amidure de sodium transforme quantitativement (II_a) en (II) pur. La bande allénique à 1950 cm^{-1} a complètement disparu et les produits sont rigoureusement homogènes en CPPV.

II présente les constantes suivantes :

R.	R_1.	$É_{760}$.	n_D^{22}.
H	H	74	1,4260
H	CH_3	85	1,4190

Nous avons traité directement le dérivé bromé par l'amidure de sodium en milieu ammoniac liquide. Nous n'avons pas obtenu l'éther attendu, mais le dipropargyloxy-1,2 éthane :

$$HC{\equiv}C-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-C{\equiv}CH.$$

On pourrait expliquer sa formation par coupure de l'éther propargylique, apparition de l'anion propargyloxy et attaque par cet ion du carbone bromé. On observe quelquefois en milieu ammoniac liquide ([6]) de telles réactions de substitution en β de l'oxygène.

Pour les termes (I) plus lourds ($R = C_6H_5$), nous avons employé le tertiobutylate de potassium dans l'alcool *t*-butylique.

Dans ces conditions, la proportion d'allène est moins importante.

R.	R_1.	(II) (%).	(II_a) (%).	(II) + (II_a). $É_{0,05}$.	n_D^{20}.
C_6H_5	CH_3	86,5	13,5	50,5	1,5452

Pour $R_1 = H$ nous obtenons l'acétylénique pur, car l'allène n'est pas isolable dans ces conditions et donne lieu à la formation de résines

$$II (R = C_6H_5, R_1 = H) = É_{0,1}\ 63, \quad n_D^{24}\ 1,5558.$$

Nous avons appliqué la transposition de Claisen aux éthers (II).

A 200° (II) ($R = H$, $R_1 = CH_3$) donne un mélange d'aldéhyde β-allénique et diénique :

$É_{25}$ 50°; n_D^{23} 1,4796;

$OHC-CH_2-CH{=}C{=}CH-CH_3$	62,4 %
$OHC-CH{=}CH-CH{=}CH-CH_3$	37,6 (*cis-trans* 2/3, 1/3)

2.4-DNPH; F 195°; $>C{=}O$; 1720 et 1665 cm^{-1}.

Les pourcentages sont déterminés par l'examen des spectres R. M. N.

Dans les mêmes conditions, l'oxyde de vinyle et de propargyle semble conduire en nette prépondérance à l'aldéhyde β-allénique (essais en cours).

La géométrie de l'état de transition cyclique, beaucoup moins favorable qu'en série vinyl-allylique, rend difficile la transformation.

A 300° l'éther (II) ($R = C_6H_5$, $R_1 = CH_3$) conduit également à un mélange d'aldéhyde allénique et diénique :

$\acute{E}_{0,05}$ 68°; n_D^{23} 1,5739; 2.4-DNPH; F 123°; S. C., F 122°;

$>C=O$; 1720 et 1660 cm⁻¹; ultraviolet (alcool); λ_m 254 mμ; ε = 19690;

$OHC-CH_2-C(C_6H_5)=C=CH-CH_3$ .... 87,5 à 79,5 %

$OHC-CH=C(C_6H_5)-CH=CH-CH_3$ .... 12,5 à 20,5

Les pourcentages sont précisés par l'analyse des spectres R. M. N.

Le passage de l'allénique au diénique dépend étroitement, bien entendu, de la température, mais nous n'avons pas cherché à préciser exactement les conditions de cette prototropie.

Le terme (II) ($R = C_6H_5$, $R_1 = H$) paraît plus difficile à transformer. Dans les mêmes conditions, la transposition n'est pas totale (essais en cours).

Nous nous proposons d'étudier le passage des aldéhydes alléniques aux isomères diéniques conjugués.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) K. C. Brannock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3379.

(2) R. Marbet et G. Saucy, *Chimia*, 14, 1960, p. 362. Brevet G. B. 865.478, Hoffmann-Laroche et Cie; *Chem. Abst.*, 55, 1961, p. 20996.

(3) E. R. Jones, J. Loder et M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.*, 1960, p. 180.

(4) D. Black S. R. Landor, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, p. 183.

(5) P. Cresson, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 2629.

(6) H. Smith, *Organic Reactions in liquid ammonia*, II, p. 70, Intersc. publ., New York, 1963.

(Laboratoire de Synthèse organique de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-Curie et *Laboratoire de Synthèse organique, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Propargylation des amines aromatiques. Préparation d'ynamines et de diynamines.* Note (*) de M. **Jean-Louis Dumont**, transmise par M. Georges Champetier.

La propargylation des amines aromatiques secondaires est effectuée par les halogénures de propargyle en présence de méthyl-lithium. Les produits obtenus se prêtent à la synthèse des diacétyléniques correspondants. Leur transposition prototropique conduit, soit aux allène-amines, soit aux ynamines N-diarylées. La réaction d'un halogéno-1 diacétylénique sur les amines tertiaires aliphatiques peut engendrer suivant les conditions soit un sel de diynammonium, soit une diynamine.

Si la propargylation des amines aliphatiques a été bien étudiée, celle des amines aromatiques l'a été très peu [(1), (2)]. La phénothiazine paraît être le seul exemple d'amine aromatique secondaire examiné (3). Dans les conditions réactionnelles utilisées (DMF, HNa) les auteurs ont obtenu uniquement le dérivé propynylique, résultant d'une prototropie en milieu basique.

La synthèse des propargyl-diarylamines (IV) peut être effectuée par réaction d'un halogénure du type propargylique sur l'amidure correspondant (II)

$$\underset{(I)}{Ar_2NH} \xrightarrow{B^\ominus} \underset{(II)}{Ar_2N^\ominus} \xrightarrow[(III)]{X-CH(R')-C\equiv C-R} \underset{(IV)}{Ar_2N-CH(R')-C\equiv C-R}$$

La métallation de l'amine (I) semble rapide et quantitative avec les amidures alcalins (—40°, NH_3 liquide) et le méthyl-lithium (0 à 5°, éther).

La propargylation s'effectue généralement très bien avec les halogénures substitués sur la triple liaison (III, $R \neq H$). Dans les autres cas (III, $R = H$) un échange de métal peut s'établir entre les amidures (II) et l'hydrogène acétylénique de l'halogénure (III) selon leurs acidités relatives; dans ces conditions, le rendement en propargylamine (IV) est faible. C'est ainsi que la propargylation ($BrCH_2C\equiv C-H$, 1 mole; CH_3Li, 1 mole; amine aromatique, 1 mole) de la phénothiazine et du carbazole suit un cours normal alors que dans ces conditions la diphénylamine est en grande partie retrouvée inchangée.

L'emploi d'une seconde molécule de méthyl-lithium permettant à la fois la formation de l'amidure (II) et celle du dérivé alcalin $XCH_2C\equiv CLi$ (4) (relativement stable dans ces conditions) conduit à de bons rendements avec toutes les amines étudiées.

Une ramification sur la chaîne de l'halogénure (III, $R' = CH_3$, $R = H$) provoque la formation d'une notable quantité de résines.

Amine secondaire (I).	Agent de métallation. Nature.	Quantité ([a]).	Halogénure propargylique (III). X.	R.	R'.	Quantité ([a]).	Solvant.	Propargylamine (IV). Rdt (%).	F (°C).
Carbazole.....	NH_2Na	1,1	Br	H	H	1,4	NH_3	85	110
Phénothiazine...	NH_2Na	1,1	Br	H	H	1,4	NH_3	90	92
	CH_3Li	1	Br	H	H	1	Éther	88	92
	CH_3Li	2	Br	H	CH_3	1	»	42	130
	CH_3Li	1	Br	H	CH_3	1	»	70	105
Phénosélénazine.	CH_3Li	1	Br	H	H	1	»	90	Huile ([c])
Diphénylamine..	NH_2K	1,1	Cl	H	H	1,4	NH_3	20	»
	NH_2K	1,1	Cl	CH_3	H	1,4	NH_3	75	53
	CH_3Li	1	Br	H	H	1	Éther	18	Huile ([c])
	CH_3Li	2	Br	H	H	1	»	95	18
Méthylaniline...	CH_3Li	2	Br	H	H	1	»	94	20 ([b])

([a]) En mole/mole d'amine; ([b]) ([5]) F 20°C; ([c]) Purification par chromatographie filtrante sur alumine. Pureté contrôlée par dosage de l'acétylénique vrai.

La chimie des ynamines a fait de grands progrès récemment [([6]), ([7])]. L'isomérisation des propargylamines (V) par les bases fortes (KOH ou $t.C_4H_9O^{\ominus}$ dans le diméthylsulfoxyde) permet d'atteindre certains représentants (VII) de celles-ci.

La facilité de cette prototropie dépend de l'amine de départ (V) (phénothiazine > carbazole > diphénylamine > N méthylaniline); suivant la nature de celle-ci, il est parfois possible de s'arrêter au stade allène-amine (VI)

$$\underset{(V)}{Ar_2N{-}CH_2{-}C{\equiv}CH} \rightleftarrows \underset{(VI)}{Ar_2N{-}CH{=}C{=}CH_2} \rightleftarrows \underset{(VII)}{Ar_2N{-}C{\equiv}C{-}CH_3}.$$

Avec les amines substituées (IV) ($R' = CH_3$, $R = H$) il se forme une notable proportion de résines.

Les isomérisations ont été faites dans les conditions suivantes : diméthylsulfoxyde, 10 cm^3; amine, 10^{-2} mole et potasse sèche, 5.10^{-4} mole, température ambiante.

Amine propargylique (V) à partir de	Amine allénique (VI) Rdt (%).	F (°C).	Amine propynylique (VII) Rdt (%).	Constantes physiques (°C).	Temps (mn) ([a]).
Carbazole..............	98	73	([c])	–	30
Phénothiazine..........	([b])	–	98	F 96	20
Diphénylamine..........	([b])	–	50	$É_{0,5}$ 92	50

([a]) Temps au bout duquel (V) a complètement disparu [dosage acétylénique au tétraiodomercurate de potassium ([8])]; ([b]) Traces d'allénique en infrarouge; ([c]) Traces de propynylique.

Les alcools tertiaires (VIII) se prêtent à une rétrogradation par chauffage en milieu basique (200°, 1 g KOH par mole), la coupure de l'ol-acétylénique étant suivie d'une isomérisation prototropique. On isole le diacétylénique

méthylé (IX) par distillation moléculaire

$$\underset{(V)}{Ar_2N{-}CH_2C{\equiv}CH} \xrightarrow[Cu^+,\ C_2H_5NH_2]{Br-C\equiv C-C(OH)(CH_3)_2} \underset{(VIII)}{Ar_2N{-}CH_2{-}(C{\equiv}C)_2{-}C(OH)(CH_3)_2}$$

$$\xrightarrow[KOH]{\Delta} \underset{(IX)}{Ar_2N{-}(C{\equiv}C)_2{-}CH_3}.$$

Ol-diacétylénique (VIII) à partir de	Rdt (%).	F (°C).	Amine (IX) Rdt (%).	F (°C).
N-phénylméthylpropargylamine..........	60	53	50	62
N-propargyldiphénylamine..............	70	74	38	68

Les N-dialkyl-diynamines ne peuvent être obtenues par ce procédé; la méthode de Viehe ([6]) appliquée à la réaction d'un bromo-1 diacétylénique (X) sur une amine aliphatique tertiaire permet d'obtenir, soit le sel de diynammonium (XI), soit la diynamine (XII)

$$\underset{(X)}{Br{-}(C{\equiv}C)_2{-}R} \xrightarrow{NR'_3} \underset{(XI)}{R'_3\overset{+}{N}{-}(C{\equiv}C)_2{-}R} \xrightarrow{NR'_3} \underset{(XII)}{R'_2N{-}(C{\equiv}C)_2{-}R}$$

Le sel (XI) est formé par utilisation des réactifs en quantité stœchiométrique dans l'éther; il cristallise après quelques jours à 0°. L'utilisation d'un grand excès de l'amine NR'_3 dans le méthanol fournit directement la diynamine (XII).

NR'_3.	Bromure (X). R.	Sel (XI) ([a]). Rdt (%).	Pureté (%) ([b]).	Diynamine (XII). Rdt (%).	F (°C).
$(CH_3)_3N$	CH_3..........	31	99	([c])	Huile
	C_6H_5..........	70	98	50	50
$(C_2H_5)_3N$	C_6H_5..........	60	97	20	Huile
O⟨H⟩N—CH_3	C_6H_5..........	14	95	30	»

([a]) Fusion après décomposition; ([b]) Par dosage du brome; ([c]) Polymérisation rapide.

Ces diynamines sont beaucoup moins stables que leurs analogues aromatiques; elles se décomposent rapidement même à 0°, on peut les purifier par chromatographie filtrante sur alumine.

(*) Séance du 2 août 1965.
([1]) J. VON BRAUN et L. TAUBER, *Liebigs Ann. Chem.*, 458, 1927, p. 102.
([2]) E. PAWLOWSKI (Dow Chemical Co.), Brevet U. S. n° 3.121.746, 18 février 1964.
([3]) H. E. ZAUGG, L. R. SWETT et G. R. STONE, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1389.
([4]) Ce dérivé, par action successive de $(C_6H_5)_2$ N-Li et de CO_2 fournit en effet après hydrolyse $(C_6H_5)_2$ N-CH_2—C≡C—CO_2H (Rdt 95 %, F 157°).
([5]) J. VON BRAUN, *Chem. Ber.*, 59, 1926, p. 1087.
([6]) H. G. VIEHE, *Angew. Chem. Internat.*, 3, 1964, p. 582.
([7]) J. FICINI et CL. BARBARA, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 871.
([8]) S. PRÉVOST, W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 298.

(Laboratoire de Recherches de Chimie organique de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

VOLCANOLOGIE. — *Géochimie du volcanisme et rhéologie des magmas.* Note de M. **Jean-Paul Carron**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous avons proposé antérieurement [1], pour les silicates fondus, un modèle structural qui relie d'une manière satisfaisante leur viscosité et leur composition chimique. Or il existe deux grands types de magmas volcaniques dont le chimisme diffère autant que la rhéologie [2]. Les magmas des « îles océaniques » sont en effet très fluides, et appartiennent dans leur ensemble au groupe des basaltes à olivine, alors que les magmas des « arcs insulaires », beaucoup plus visqueux, se rattachent surtout au groupe des andésites à hypersthène. Ce lien entre la géochimie et la vulcanologie s'éclaire d'un jour nouveau si l'on considère, à l'échelle régionale, le modèle rhéologique jusqu'alors limité au domaine du laboratoire.

La silice et l'alumine jouent, dans notre hypothèse, un rôle déterminant : nous considérons en effet que les tétraèdres SiO_4 et AlO_4 ont tendance à s'unir par leurs sommets en formant dans le mélange fondu une charpente tridimensionnelle non ordonnée. Plus un magma est riche en éléments tétraécordonnés et plus il est visqueux, toutes choses égales par ailleurs. Pour comparer les proportions de ces éléments dans les deux ensembles précités, nous avons utilisé les données du *Catalogue des Volcans actifs*, en cours de publication par l'Association internationale de Volcanologie. En ce qui concerne les arcs insulaires, nous avons relevé 322 analyses, dont 129 provenant du Kamtchatka [3] et 193 d'Indonésie [4]. Les teneurs en silice y varient de 41 à 73 % : en pratiquant un découpage en 12 classes étagées de 3 en 3 %, on peut établir un diagramme de fréquence (*fig.* 1, *à gauche*) qui correspond manifestement à une population homogène, où la teneur moyenne est d'environ 54 %. On observe une distribution analogue pour les teneurs en alumine, avec 14 classes allant de 11 à 25 %, et une valeur moyenne voisine de 18 % (*fig.* 1, *à droite*). Quant aux magmas océaniques, nous avons utilisé 97 analyses relatives à Hawaii [5] et à la Réunion [6]. On obtient là encore, pour la silice, une distribution symétrique, dont la moyenne est voisine de 48 %, et dont très peu d'échantillons dépassent 54 %. Cette particularité nous a permis de nous contenter d'une centaine d'analyses, en nous appuyant sur les données de Chayes [7]. Cet auteur a en effet étudié l'ensemble des « basaltes » mondiaux en se limitant aux roches contenant moins de 54 % de SiO_2 : ses « basaltes océaniques » sont donc tout à fait comparables à notre « population océanique », mais les « basaltes circumocéaniques » qu'il leur oppose correspondent à la moitié seulement de la « population circumpacifique ». Ceci étant établi, on voit que les deux populations se distinguent nettement : les magmas océaniques sont — dans leur ensemble — plus pauvres en silice

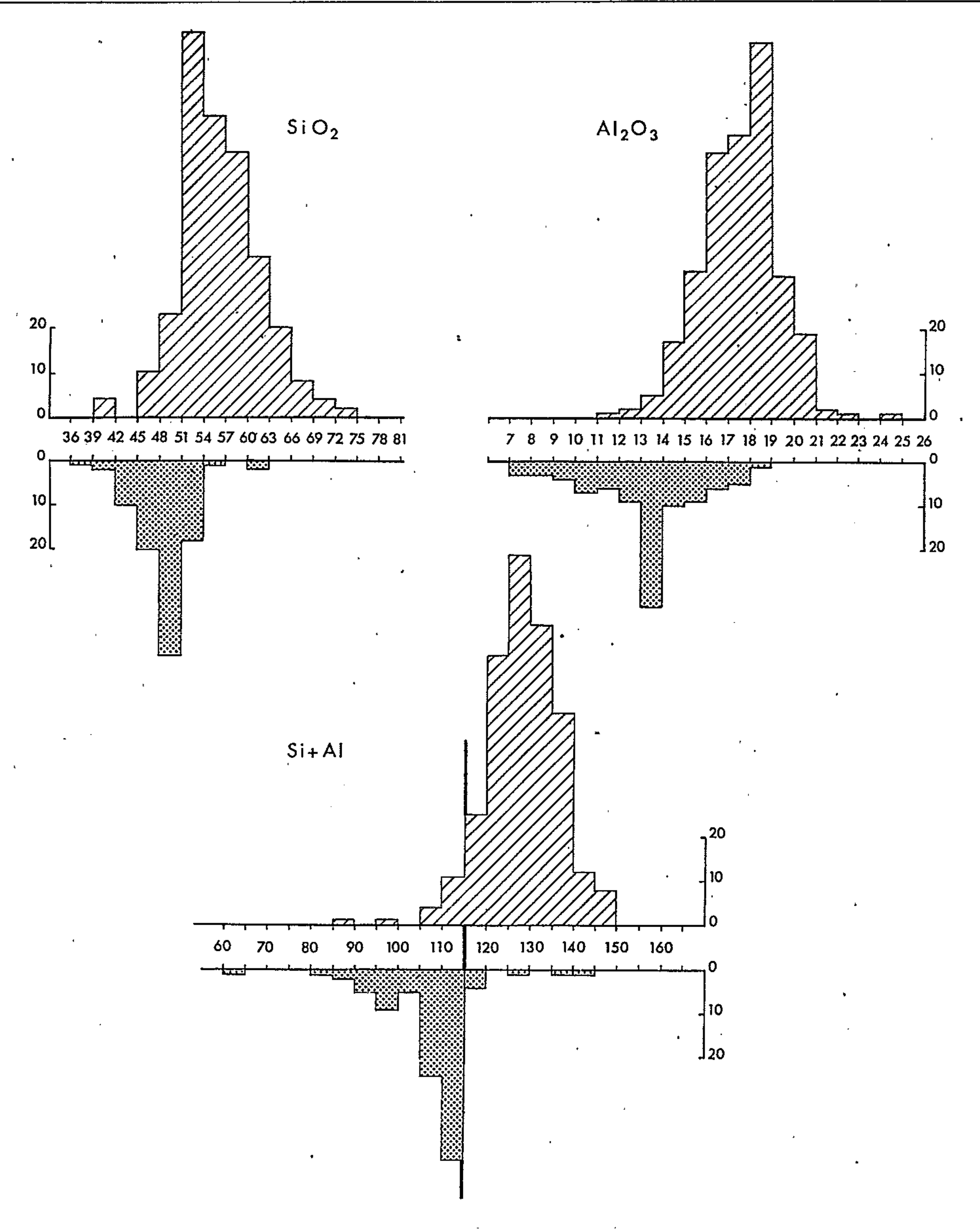


Fig. 1. — Distribution des éléments tétracoordonnés dans les magmas circumpacifiques (hachuré oblique, échelle des fréquences dirigée vers le haut) et dans les magmas océaniques (pointillé sombre, échelle des fréquences dirigée vers le bas).

d'une part, et en alumine d'autre part. Comme il convient d'évaluer plus précisément le nombre des tétraèdres, nous avons transformé les teneurs d'oxydes (rapportées à 10 000 g de matière) en nombres d'atomes et calculé pour chaque échantillon le total Si + Al. La séparation des deux ensembles devient alors presque totale : 93 % des magmas océaniques se trouvent en deçà de la valeur Si+Al=115, et 95 % des magmas circum-pacifiques se situent au-delà (*fig.* 1, *en bas*).

Ce dénombrement des tétraèdres ne constitue qu'une partie de nos critères rhéologiques : nous considérons en effet que les autres oxydes

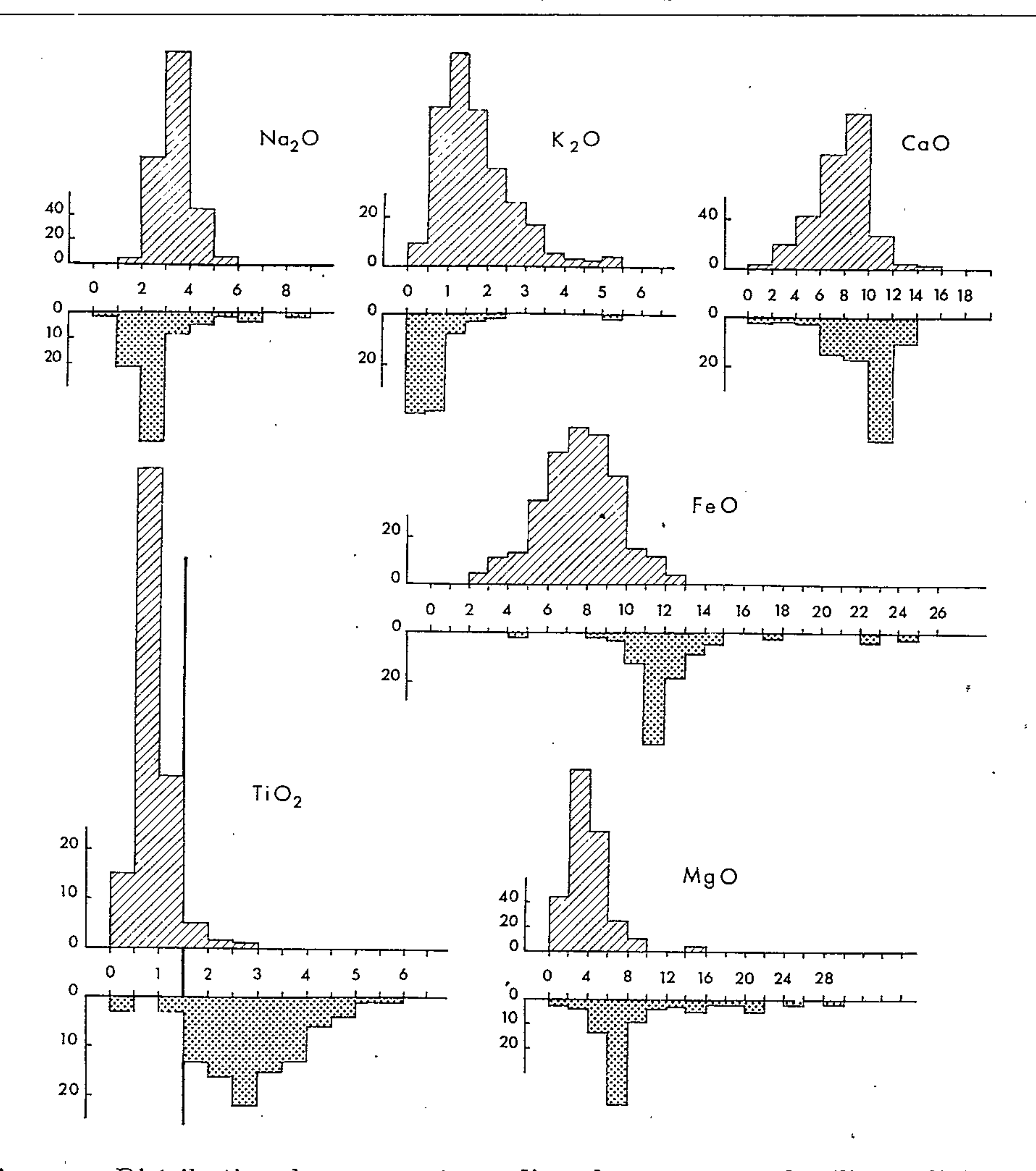


Fig. 2. — Distribution des pourcentages d'oxydes autres que la silice et l'alumine (même représentation que sur la figure précédente).

viennent rompre les liaisons entre tétraèdres suivant le schéma

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}- + Na-O-Na \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-Na, \quad Na-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$$

Le nombre de liaisons rompues — qui détermine la fluidité du magma — s'évalue en tenant compte de la masse atomique du métal considéré, ainsi que de sa valence. On obtient ainsi, pour 100 g de chaque oxyde, les valeurs suivantes : Na_2O, 3,226; K_2O, 2, 123; CaO, 3,566; MgO, 4,960; FeO, 2,784; TiO_2, 5,004.

La comparaison des deux séries régionales (*fig.* 2) nous montre que les magmas océaniques sont peut-être un peu plus pauvres en K_2O et Na_2O que les magmas circumpacifiques (il s'agit toutefois de teneurs très faibles) mais qu'ils sont beaucoup plus riches en CaO, MgO et FeO ([8]). En ce qui concerne TiO_2 les teneurs sont encore plus différentes : 94 % des

magmas océaniques en contiennent plus de 1,5 % alors que 95 % des magmas circumpacifiques se situent en deçà de cette valeur. Une telle observation avait déjà été faite par Chayes (*loc. cit.*), qui la jugeait tout à fait « surprenante ». Or, dans notre optique, il n'est pas étonnant de voir cet oxyde, considéré comme le plus efficace des « fluidisants », jouer d'une manière dialectique le rôle d'un « indicateur de fluidité ». On comprend également pourquoi la considération simultanée de TiO_2 et de MgO (dont l'efficacité est presque identique) a permis à Chayes et Velde (9) d'affiner encore leur distinction entre les deux groupes de « basaltes ».

Si nous revenons à nos deux populations, qui diffèrent déjà notablement par leur charpente tétraédrique d'une part et par leurs cations interstitiels, d'autre part, l'utilisation simultanée des deux critères nous permet de les séparer d'une manière presque totale. Sur les 322 magmas des arcs insulaires, *aucun* n'a à la fois une teneur en TiO_2 supérieure à 1,5 % et un nombre d'atomes tétracoordonnées inférieur à 115; sur les 97 magmas océaniques, 2 seulement échappent à cette double coupure. C'est bien à une séparation aussi radicale qu'aboutissent les conclusions rhéologiques basées sur la Volcanologie : Rittmann (*loc. cit.*) a montré qu'on peut caractériser les éruptions par leur « indice d'explosivité », c'est-à-dire par le rapport des produits pyroclastiques au total des produits émis. Cet indice, qui est de 3 à 16 % dans les îles océaniques atteint en moyenne 95 % dans les arcs insulaires. Ainsi notre modèle rhéologique se vérifie à l'échelle géologique, tout en nous fournissant par là même un point de vue nouveau sur la Géochimie régionale.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) J. P. Carron, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 7, 1964, p. 246-248.

(2) A. Rittmann, Les volcans et leur activité, Masson, Paris, 1963, 461 pages.

(3) V. I. Vlodavetz et B. I. Piip, *Catalogue of the Volcanoes of the World including solfatara fields*, Part VIII : *Kamchatka*, Naples, 1959, 110 pages.

(4) M. Neumann Van Padang, *Ibid.*, Part I : *Indonesia*, Naples, 1951, 271 pages.

(5) G. A. Mac Donald, *Ibid.*, Part III : *Hawaiian Islands*, Naples, 1955, 37 pages.

(6) M. Neumann Van Padang, *Ibid.*, Part XVI : *Arabia and the Indian Ocean*, Naples, 1963, 64 pages.

(7) F. Chayez, *J. Geophys. Res.*, 69, n° 8, 1964, p. 1573-1588.

(8) Nous avons transformé FeO_3 en FeO, ou, si l'on préfère, considéré la distribution des atomes de fer, sans tenir compte de leur état d'oxydation.

(9) F. Chayes et D. Velde, *Amer. J. Sc.*, 263, 1965, p. 206-222.

(*Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

MYCOLOGIE. — *Sur un phylum reliant les Bolets aux Polypores.* Note (*) de M. **Roger Heim**, Membre de l'Académie.

Le 2 mai 1964, en Nouvelle-Calédonie, au cours d'une excursion dans une petite forêt à *Nothofagus* mêlés de Kauri (*Agathis*) — celle de Bon-Secours — nous découvrions sur une souche pourrissante d'*Agathis lanceolata* un Polypore mou dont l'ensemble des particularités — texture, configuration et insertion de l'hyménium, revêtement piléique, couleur de la sporée, profil et coloration des spores — nous conduisaient à d'étranges déductions sur sa position taxinomique et phylétique. Le 17 avril 1965, MM. M. Corbasson et B. Huguenin pouvaient retrouver sur le même support d'autres échantillons de cette espèce, selon une autre poussée saisonnière. Ayant eu l'occasion de nous rendre dans le Pacifique en juin 1965, nous récoltions à nouveau, le 4 de ce mois, toujours sur la même souche d'*Agathis*, deux spécimens en parfait état, l'un adulte, l'autre très jeune, de ce remarquable champignon. Leur étude confirme les conclusions des examens de l'année précédente et nous conduit à considérer cette forme polyporoïde comme caractérisant définitivement une famille reliant les Bolets aux Polypores, empruntant ses caractères à la fois aux indices les plus essentiels de ces deux groupes.

Jeune, selon des exemplaires de l'ordre de 2-3 cm de diamètre, le chapeau se montre *turbiniforme*, bulgarioïde, s'amincissant rapidement à la base et se prolongeant par un *cordonnet pseudorhizoïde* assez épais pénétrant dans le bois pourri couvert de mousses, surtout de *Leucobryum neocaledonicum* (Besch.). L'hyménium, plan, n'atteint pas à la périphérie la marge du chapeau dont le sépare un rebord intérieur libre de tout indice hyménien. Ainsi, cette couronne cylindro-annulaire qu'exagère sur un côté du chapeau un bourrelet marginal involuté, pourrait-elle être interprétée comme le signe relictuel d'un voile primitif membraneux. A cet état, l'hyménium comprend des pores hexagonaux de l'ordre de 0,7 mm de diamètre, de couleur brun orangé clair, vaguement orientés dans le sens longitudinal-radial. Le revêtement du chapeau est marqué de petites écailles retroussées et de brèves lignes parallèles superposées, brun noir.

Adulte, le chapeau, plan, dimidié, onguliforme-trigone, dépourvu de cuticule vraie, glabre, non visqueux, d'un brun clair unicolore, marqué partiellement à la loupe d'un chevelu brun noir de veines filamenteuses, est constitué d'une chair relativement épaisse (1 à 2 cm), spongieuse, très molle, putrescible, formée d'un seul système d'hyphes constitutives entrelacées, ni squelettiques, ni intermédiaires, ni conjonctives, de 4-22 μ de large, fragiles, cloisonnées, les connectives souvent bifurquées et alors à terminaisons ampulliformes, les cellules fondamentales, au profil continu, à cloison latérale souvent oblique, à membrane simple en général (de 0,8

à 1,5 μ et jusqu'à 2,7 μ d'épaisseur) et parfois se clivant en deux téguments. Au voisinage du revêtement, l'épicutis, non différencié, se montre constitué d'hyphes filamenteuses couchées, de 1 à 2 μ de largeur, sinueuses ou vermiciformes. Çà et là apparaissent des hyphes vasiformes cloisonnées, à contenu jaunâtre et réfringent, renfermant des précipités brun noir formant des masses successives. Aucune boucle n'est décelable.

Le champignon adulte paraît presque acaule, mais le chapeau se prolonge en réalité, sans solution de continuité, en une sorte de coin que l'hyménium ne couvre pas, et qui pénètre dans le support ligneux.

L'hyménium, creusé dans la chair, donc *non séparable*, forme une couche *extrêmement mince*, de 1-1,4 mm de profondeur, brun purpurin, chaudron pâle, à pores à peu près isodiamétriques puis un peu étirés (2 à 4 mm), assez amples, de 1-2 mm de largeur, parfois un peu cannelés, à bord plus ou moins sinué-denté mais arrondi selon la section transverse, formant bourrelet excédant par rapport à la cloison, à tubes alvéolaires *obliques*, composés, tous orientés de la même manière, vaguement selon le sens radial, chaque alvéole étant marqué sur la face interne de la cloison de *veines rectilignes* perpendiculaires à la marge, régulières, bien différenciées, parallèles; ces loges sont parfois développées en palmettes dans le fond du tube, chacune constituant alors un second alvéole divisant le principal en deux. Toute la surface hyménifère, y compris les marges des pores, est ponctué à la loupe de *petites colonnettes* correspondant à des cystides émergentes, nombreuses.

La sporée est *gris-brun-lilacin*, subpurpuracée; les spores se montrent obovales, relativement petites, de $3,2\text{-}4\text{-}5 \times 2,5\text{-}3\text{-}3,4$ μ, à membrane triple, réfringente, de 0,6 μ d'épaisseur, sans pore germinatif. Les basides sont longues et étroites, non bouclées, élargies au sommet assez brusquement puis rétrécies en un long pédicelle, à 4 stérigmates, *parfois inégaux* et non symétriquement placés, toujours spiniformes. Les cystides faciales et marginales, très particulières, de $20\text{-}45 \times 6\text{-}12$ μ, émergeant hors du niveau supérieur des basides de 12-20 μ environ, fusiformes, cylindroïdes, piriformes allongées, munies parfois d'une longue papille terminale, renferment un gros globule (plus rarement 2 ou 3) très réfringent et résistant à la plupart des solvants.

L'odeur, d'abord peu marquée, s'exagère, mais devient agréable, même suave; la saveur, sapide, apparaît vite un peu amarescente.

Les caractères chimiques de la chair, qui est d'un rose orangé sale très pâle, montrent encore des affinités très nettes avec les Bolets. Malgré la spongiosité et la grande humidité de celle-là qui, cotonneuse, s'écrase d'autre part sous la pression du doigt permettant difficilement de traduire toute réaction macrochimique, *la teinture de gaïac réagit en bleu vert*. La chair brunit à la section ou au frottement, et, à l'air, dans la partie postérieure, proche du support, *se macule de bleuâtre*, offrant ainsi un net indice du bleuissement tel que les Bolets, à partir du boletol, l'offrent

souvent et les Polypores jamais. Le champignon possède un beau pigment brun rouge foncé soluble dans l'alcool et divers solvants.

Le mycélium blanc est lignivore et attaque le bois selon le mode fibro-alvéolaire.

Les spores ne semblent pas devoir germer et il a été impossible, malgré de nombreux essais, d'obtenir à partir de celles-ci le champignon en culture.

On notera déjà les caractères qui distinguent ce dernier, cependant lignicole, lignivore, dimidié, apode, des Polypores en général : l'absence de revêtement piléique différencié, la structure de la chair monomitique — pas d'hyphes squelettiques ou apparentées — et ses particularités chimiques, la trame molle, nullement tenace, et partiellement putrescible, la présence de cystides d'un type inconnu parmi les Porés, la présence de cannelures rectilignes sur la paroi des tubes alvéolaires tendant vers le type mérulé. Ajoutons que l'hyménium creusé dans la trame ne se rencontre que chez les Tramètes qui sont des Polypores à chair indécomposable, tenaces, ligneux, appartenant à un tout autre groupe, alors que d'autre part il est aisément séparable chez presque tous les Bolets. Comme on le voit, les affinités de ce champignon polyporoïde vont à la fois vers les Porés et vers les Mérules, dans l'ordre des Aphyllophorales, tandis que l'hyménium, la texture et la morphologie sporale le rapprochent des prétendus bolets du genre *Gyrodon*, qui ont déjà été considérés par E. J. Gilbert puis par R. Singer comme des Boletales à affinités polyporoïdes, et par nous-même comme de « faux-boletés », caractérisés par leur biologie — parfois lignatiles comme les Polypores, mais, d'après Singer, mycorhiziques comme les Bolets —, par des spores qui les éloignent très notablement de celles de ces derniers sauf des Gyrodons, également par un hyménium inséparable et mince à tubes alvéolaires-veinés. Par contre, le bleuissement net mais faible de la chair putrescible le rapproche des Bolets, y compris du genre *Gyrodon* qui l'offre plus nettement, ce caractère chimique important, lié à la présence de boletol, s'affaiblissant à l'extrême dans le champignon néo-calédonien, mais s'y découvrant encore tandis que ce dernier est théoriquement apode et le *Gyrodon* très visiblement pédiculé et imputrescible.

Nous nous étendons dans un Mémoire actuellement sous presse sur la position de notre champignon néo-calédonien dont nous faisons le type d'un genre nouveau *Meiorganum* Heim (*M. neo-caledonicum* nob.) ([1]), mais nous signalerons déjà ici que cette coupure remarquable s'ajoute à deux espèces, l'une *infundibuliformis*, l'autre *africana*, la première australienne, la seconde sud-africaine, trouvées une fois chacune à la fin du siècle dernier, décrites très incomplètement par Cooke et Massee dans un genre nouveau *Campbellia*, resté énigmatique. Ainsi se dessine un ensemble de quatre espèces formant le phylum des MEIORGANÉS et rassemblant les trois genres *Gyrodon*, *Campbellia* et *Meiorganum*, empruntant leurs particularités essentielles en partie aux Bolets, en partie aux Polyporés.

La relative importance taxinomique ou phylétique de chaque critère appartenant à l'une ou l'autre de ces formes rend difficile une interprétation sérieuse du sens évolutif auquel s'appliquent les étapes de ce même phylum. Mais, en tout cas, l'existence du nouveau genre néo-calédonien en permettant de définir avec une solide vraisemblance la signification et déjà les limites de ce groupe naturel prouve, une fois de plus, l'hétérogénéité des familles friesiennes, celles des Boletés et des Poro-Hydnés, ou des ordres Boletales et Aphyllophorales, et l'apparentement de certaines formes de Bolets avec les Polypores. On ne saurait donc considérer toutes les Boletacées comme des Agaricales, ainsi que le fit Patouillard, les affinités de certains représentants de cette grande famille de convergence se révélant avec des formes soit gastéroïdes (*Strobilomyces*, *Boletellus*), soit agaricoïdes (*Phylloporus*, *Paxillus*), soit très nettement polyporoïdes (*Gyrodon*, *Campbellia*, *Meiorganum*).

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) MEIORGANUM nov. gen. — Brève diagnose latine : *Pileus dimidiatus, sine stipite, carnoso-spongiosus, caro mollis, tandem putrescibilis, pallidus, mox cærulescens in basi per autoxydationem, tegmine glabro, haud manifesto. Hymenium valde exilissium, in carne excavatum, haud separabile, poris amplis, polygonatis, tubis alveolaribus, obliquis, compositisque, venosis in pariete. Sporæ conjonctim griseo-purpurascentes, singulatim ovatæ, parvæ, læves, sine poro, ocraceo-pallidæ. Cystidia emergentia, multiplicia, cum ingentibus cristalloidibus. Trama constante ex uno systemate mollium fragiliumque hypharum. In putrefacto ligno.*

(Laboratoire de Cryptogamie du Muséum national d'Histoire naturelle, 12, *rue de Buffon, Paris,* 5e.)

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Sur la trachéogenèse foliaire de la Pesse* (Hippuris vulgaris *L.*). Note (*) de M. **Gérard Cusset**, présentée par M. Roger Heim.

La vascularisation foliaire de la Pesse s'établit à partir de points nodaux, initiaux et de relais, comme dans la feuille habituelle du type Dicotylédone. Il s'agit d'un stade secondaire de l'édification foliaire, suivant des stades primaires non homologues.

A. Lance-Nougarède et J. E. Loiseau ([1]) ont montré que, chez quelques Angiospermes aquatiques sans moelle, dont *Hippuris vulgaris* L., « les initiums foliaires ... sont des émergences superficielles, nées sans soubassement foliaire et dont l'initiation n'entame pas l'apex .... Les feuilles ne sont donc pas mises en place par l'activité latérale et plastochronique d'un anneau initial; elles rappellent plutôt les microphylles des Psilophytales ... ». On peut donc s'interroger sur le mode d'apparition de la vascularisation dans ce type foliaire particulier.

Classiquement [*voir* Glück ([2]), par exemple], on reconnaît à la feuille adulte de la Pesse un seul faisceau libéro-ligneux, médian. Mac Cully et Dale ([3]) ont, cependant, signalé que les feuilles aériennes possèdent des nervures latérales d'ordres 2 et 3. Ces auteurs supposent, de façon hypothétique, que la trachéogenèse serait basipète; mais reconnaissent n'avoir aucune certitude à ce sujet : « it was impossible ... to determine the direction of this differenciation ».

Technique et matériel utilisés. — Pour l'examen de la vascularisation *in situ*, nous avons employé la méthode d'éclaircissement au chloral-lactophénol proposée par Amann ([4]). Les résultats ainsi obtenus ont été confirmés par des coupes au microtome (à 7 μ), après inclusion à la paraffine, colorées selon les techniques de Land ([5]) et de Sharman ([6]). Quelques coupes (à 3 μ) ont été examinées au microscope à contraste interférentiel. La structure des éléments lignifiés a été précisée par la méthode de macération de Harlow ([7]).

Les échantillons étudiés proviennent de l'École de Botanique du Jardin des Plantes de Paris.

Trachéogenèse des feuilles immergées. — Les feuilles immergées possèdent une nervure médiane unique, celle qui a été figurée par de nombreux auteurs [*voir* ([2]), ([3]), etc...]. Cette nervure apparaît par développement nodifuge, à partir d'un point nodal initial situé dans la région subterminale du limbe. Les premiers éléments lignifiés sont des trachéides annelées, puis spiralées.

Trachéogenèse des feuilles aériennes. — La nervure médiane se forme et se développe selon les mêmes modalités que celle des feuilles immergées. Quand la feuille atteint 1,3 mm environ de longueur totale, on peut observer,

à sa région distale, la différenciation, rapide et presque simultanée, de nombreux points nodaux de nervures latérales d'ordre 2. Leur apparition semble basipète, mais il est difficile d'être très affirmatif car ils sont très abondants et serrés les uns contre les autres. A ce moment, on note la formation, à leur voisinage, de nombreuses macles de cristaux d'oxalate de calcium. Cette zone correspond à « l'hydathode » décrit par plusieurs auteurs, depuis Borodin ([8]).

Alors que les parties basale et moyenne de la feuille continuent à s'allonger — les régions terminale et subterminale semblant ne plus le faire —, il se forme en deux séries basipètes, de part et d'autre de la nervure médiane, des points nodaux, ébauches des nervures d'ordre 2 (*voir* la planche). Leurs éléments sont des trachéides annelées et spiralées, courtes puis allongées. Chaque nervure latérale se développe par adjonction nodifuge, à ces premières trachéides, d'éléments de vaisseaux. Des points nodaux de relais sont souvent visibles, surtout à la base du limbe. La figure 1 de la planche montre une nervure d'ordre 2 possédant un point nodal initial et un point nodal de relais.

Les points nodaux des nervures de troisième ordre apparaissent très tôt après la naissance des nervures d'ordre 2, souvent alors que ces dernières ne sont pas encore totalement différenciées. C'est ainsi qu'on rencontre, côte à côte, des points nodaux d'ordres différents. Le développement des nervures d'ordre 3, bien que plus réduit, est identique à celui des nervures d'ordre 2. Il est nodifuge; souvent la partie basifuge s'étend davantage que la partie basipète.

Conclusions. — Remarquons, tout d'abord, la concordance de nos observations avec celles de Mac Cully et Dale ([3]), en ce qui concerne l'existence de nervures d'ordres 2 et 3 dans les feuilles aériennes de la Pesse. Par contre, nous ne voyons, contrairement à ces auteurs, aucune raison de distinguer

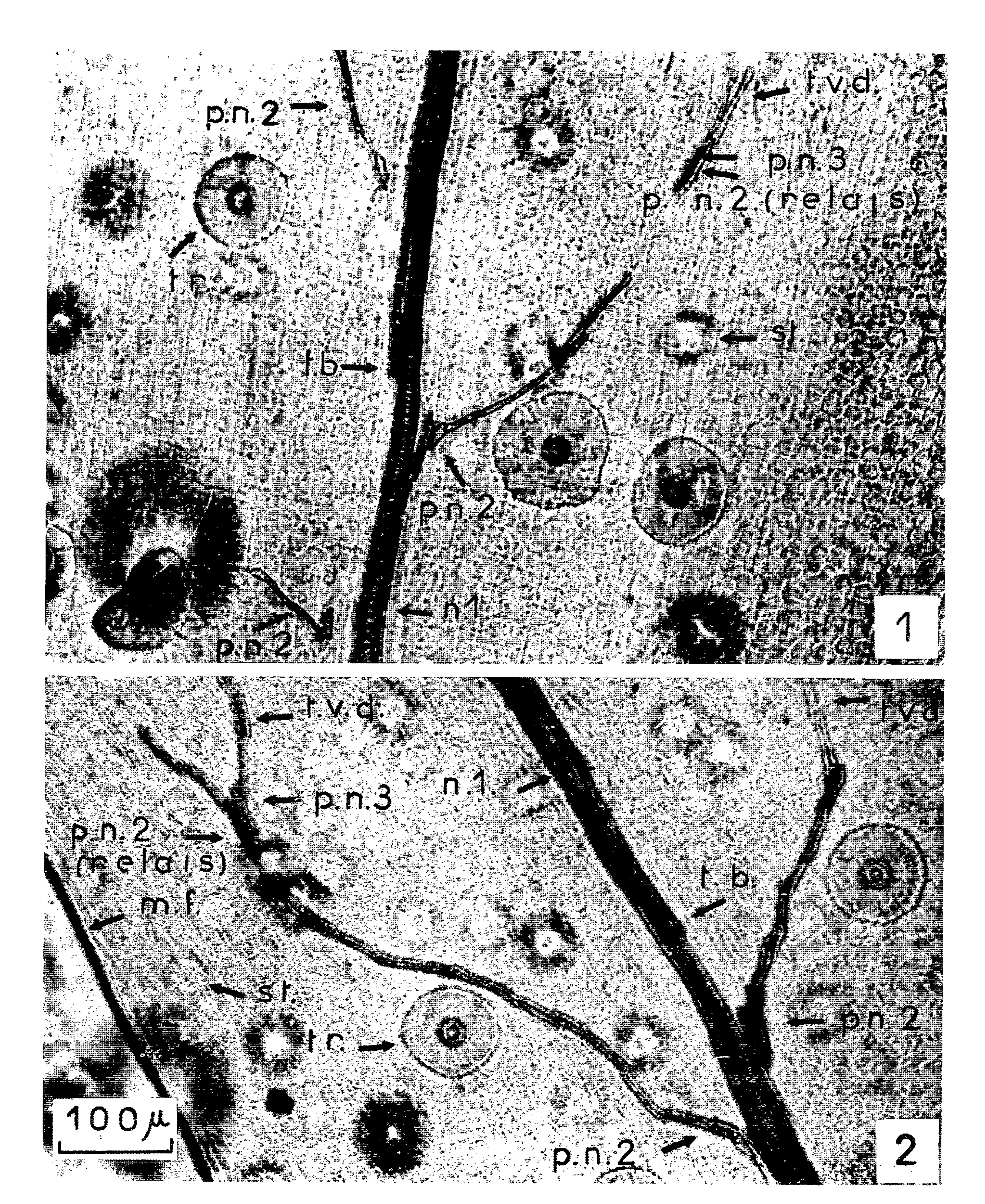
EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Microphotographies d'éclaircissements
au chlorallactophénol de feuilles aériennes d'*Hippuris vulgaris* L.
Lumière monochromatique jaune. Photographies non retouchées.

Fig. 1. — Microphotographie de la région basale du limbe d'une feuille assez jeune. Différenciation des nervures secondaires. La nervure de gauche est encore à l'état de point nodal (initial). Celle de droite possède un point nodal de relais, près du point nodal initial d'une nervure d'ordre 3.

Fig. 2. — Microphotographie de la région basale du limbe d'une feuille aérienne âgée. Une nervure d'ordre 3 est bien développée dans la partie gauche de la figure.

(Abréviations communes aux deux figures : m. f., marge foliaire; p. n. 2, point nodal initial d'une nervure d'ordre 2; p. n. 2 (relais), point nodal de relais d'une nervure d'ordre 2; p. n. 3, point nodal initial d'une nervure d'ordre 3; st., stomate, en dehors du plan de la photographie; t. b., terminaison basale d'une nervure supérieure d'ordre 2; tr., trichome pluricellulaire; t. v. d., trachéides en voie de différenciation.)


p.n.2
t.v.d.
p.n.3
p. n.2 (relais)
t.r.
s.t.
t.b.
p.n.2
n1
p.n.2
1
t.v.d.
p.n.3
p.n.2
(relais)
m.f.
n.1
t.b.
t.v.d.
s.t.
t.r.
p.n.2
100 μ
p.n.2
2



des feuilles aériennes de type juvénile. Nous pensons qu'il s'agit là de morphoses transitionnelles telles que celles que nous avons relevées chez *Veronica anagallis-aquatica* L., feuilles ayant crû à la limite entre l'air et l'eau ([9]).

Il nous paraît, également, intéressant de souligner l'homologie de la trachéogenèse de la feuille de la Pesse et de celle des Dicotylédones terrestres habituelles. On sait que ces dernières, médullarisées, ont des feuilles résultant de l'activité d'un méristème annulaire initial, ce qui n'est pas le cas de la Pesse ([1]). Cette différence essentielle ne se reflète pas dans leur trachéogenèse, pas plus que dans leur mode phyllotaxique ([10]).

La similitude trachéogénique que nous venons de décrire, succédant à des mises en place du matériel procambial très différentes, implique donc une ontogenèse foliaire en deux temps : un premier stade, caractéristique, et un second, identique chez *Hippuris* et dans les plantes médullarisées. Le mode trachéogénique n'apparaît pas comme donnant dans tous les cas une image fidèle du fonctionnement apical.

(*) Séance du 2 août 1965.

([1]) A. LANGE-NOUGARÈDE et J. E. LOISEAU, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4438.
([2]) H. GLÜCK, *Biologische und morphologische Untersuchungen über Wasser-und Sumpfgewächse*, Iena, 3, 1911, p. 248-258.
([3]) MAC CULLY et DALE, *Canad. J. Bot.*, 39, 1961, p. 1097-1136.
([4]) J. AMANN, *Ztschr. wiss. Mikr.*, 16, 1899, p. 38.
([5]) LAND, *Bot. Gaz.*, 59, 1915, p. 397.
([6]) J. G. SHARMAN, *Stain Techn.*, 18, 1943, p. 105-111.
([7]) W. M. HARLOW, *Bot. Gaz.*, 85, 1928, p. 226-227.
([8]) J. BORODIN, *Bot. Z.*, 28, 1870, p. 841-851.
([9]) R. COMBES et G. CUSSET, *Rev. gén. Bot.*, 72, 1965, p. 323-330.
([10]) J. E. LOISEAU et D. GRANGEON, *Mém. Soc. bot. Fr.*, 110, 1963, p. 76-91.

(*Laboratoire de Biologie végétale tropicale, Faculté des Sciences, 4, Cité du Cardinal-Lemoine, Paris, 5e.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur le nucléolonéma végétal.* Note (*)
de M. **Démètre Grégoire Constantinesco**, Mmes **Marie Retezeanu**, **Rodica Oteleanu** et **Marguerite Constantinesco**, présentée par M. René Souèges.

Le matériel argentophile du nucléole, c'est-à-dire le nucléolonéma des racines d'Oignon se présente à l'état granulaire et non filamenteux.

On sait que Estable et Sotelo sont arrivés en 1951, surtout à l'aide des imprégnations argentiques, à la conclusion que le nucléole est formé d'une partie filamenteuse, le nucléolonéma, et d'une partie non structurée, la *pars amorfa* (1). Ils admettent que pendant la mitose le nucléolonéma s'amincit et se divise et les fragments qui en résultent s'accolent aux chromosomes, ce pourquoi ils considèrent le nucléolonéma comme la cinquième structure cellulaire (2).

Pendant nos recherches sur le nucléole végétal, commencées depuis 1940, et effectuées avec notre procédé d'imprégnation argentique (3) nous n'y avons jamais observé une structure filamenteuse, mais toujours granulaire. Fabbri (4) est aussi arrivé récemment aux mêmes données que nous, sur la structure granulaire du nucléole végétal. Il attribue la structure filamenteuse de cet organite nucléaire, défendue par les deux savants, à des phénomènes optiques survenus pendant l'examen microscopique des préparations.

Les résultats de nos recherches récentes sur le comportement du nucléole végétal aux imprégnations argentiques [(5), (6), (7)] nous ont suggéré l'idée de reprendre le problème du nucléolonéma sur des racines d'*Allium Cepa* et à l'aide de la technique d'Estoble et Sotelo et de notre procédé d'imprégnation argentique. Précisons que nous avons choisi ce matériel parce qu'il a aussi été étudié par les deux savants de Montevideo.

Dans ce but nous avons utilisé comme fixateur le liquide suivant : solution à 1 % d'acide chromique, 65 ml + formol, 30 ml + acide acétique, 5 ml + acide picrique 0,25 g, ajusté au moment de l'emploi au pH 3,5.

Technique. — Des pointes radiculaires d'Oignon sont partagées en deux groupes : A et B. Les racines du groupe A sont fixées au liquide ci-dessus indiqué; après imprégnation à l'argent, déshydratation et inclusion à la paraffine, elles sont débitées en coupes. Les préparations, qui en résultent, sont divisées en deux séries; une série est examinée telle quelle, comme dans la technique d'Estable et Sotelo (= Série A *a*) et l'autre série est post-imprégnée et régressée suivant notre procédé (= Série A *b*).

Les racines du groupe B sont traitées selon la technique d'Estable et Sotelo, les préparations obtenues étant aussi divisées en deux séries. Une série est examinée directement au microscope optique, comme procèdent ces deux savants (= Série B *a*), l'autre série est soumise à la post-imprégnation aurique et à la régression, comme l'indique notre procédé (= Série B *b*).

Nous avons pareillement constaté que l'examen microscopique des coupes est beaucoup facilité si les préparations non post-imprégnées sont placées, après leur déparaffinage, pendant 3 à 5 mn dans une solution à 0,015 g % d'azur B dans du tampon Mc Ilvaine au pH 4, et si celles qui étaient régressées, après avoir été bien lavées à l'eau distillée, étaient plongées 5 à 8 fois dans la même solution d'azur B. Les préparations colorées sont rapidement déshydratées et montées au baume.

Résultats. — *a*. L'examen microscopique des préparations de la série A *a* ne révèle la présence des granulations argentophiles qu'à la surface des chromosomes et non pas dans le nucléole. Les granulations chromosomiques deviennent visibles dans toutes les phases mitotiques si les préparations sont traitées à l'azur B; de cette manière, les chromosomes se colorent en bleu verdâtre et les granulations en vert foncé (*fig.* 1, *a* et *b*).



Fig. 1. — Microphotographies des images mitotiques observées dans les racines d'Oignon. *a* et *b* : préparations obtenues par notre procédé et colorées à l'azur B; *c* et *d* : préparations obtenues par la technique d'Estable et Sotelo soumises à la post-imprégnation aurique et à la régression cyanophosphotungstique.

b. Sur des préparations de la série A *b* on observe la présence des granulations argentophiles dans le nucléole ainsi qu'à la surface des chromosomes et dans toutes les phases mitotiques; les granulations nucléolaires sont très petites, nombreuses et incluses dans une masse de couleur brune. Au début de la prophase, on constate que le contour du où des nucléoles — d'habitude circulaire — est bien délimité. Cela prouve que dans ce stade de la prophase aucune substance argentophile, visible au microscope optique, ne quitte cet organite nucléaire, bien que, dans ce stade, on observe à la surface des chromosomes la présence de petites granulations argentophiles. Au fur et à mesure que la prophase progresse, le nucléole perd son contour, souvent il se dilate et devient amiboïde, ensuite son volume diminue et le nombre des granulations argentophiles baisse continuellement.

Parallèlement aux transformations du nucléole prophasique, on observe aussi dans cette phase que les granulations chromosomiques deviennent de plus en plus nombreuses. Ces constatations nous permettent de penser que dans la prophase une partie des granulations argentophiles est élaborée au niveau des chromosomes, une autre partie étant d'origine nucléolaire. Nous estimons aussi que ce matériel nucléolaire subit dans

les chromosomes prophasiques des transformations chimiques qui le rendent argentophile.

Soulignons aussi que, dans nos conditions de travail, on n'observe jamais une migration des granulations nucléolaires argentophiles vers le cytoplasme.

c. L'examen microscopique des préparations de la série B *a* montre la présence d'un matériel argentophile dans tous les nucléoles, ainsi qu'à la surface des chromosomes, mais le nombre des figures mitotiques visibles y est réduit. C'est sur des coupes traitées à l'azur B qu'on peut observer avec une suffisante précision que le matériel nucléolaire argentophile a une structure granulaire et non pas filamenteuse. Les dimensions des granulations nucléolaires argentophiles révélées par la technique d'Estable et Sotelo sont plus grandes par rapport aux dimensions des granulations mises en évidence par notre procédé et avec le fixateur ci-dessus précisé.

d. Par la post-imprégnation aurique suivie de la régression cyanophosphotungstique des coupes, obtenues selon la méthode de ces deux savants, on constate que les granulations nucléolaires deviennent plus nombreuses et la structure granulaire du nucléole plus évidente. De même, on observe que les figures mitotiques sont plus fréquentes et leurs chromosomes portent tous de nombreuses granulations argentophiles (*fig.* 1, *c* et *d*).

Notons encore que par la post-imprégnation et la régression des coupes préparées selon Estable et Sotelo, l'étude du comportement du nucléole pendant la prophase est très simple et l'on aboutit toujours aux mêmes résultats. De plus, on peut observer facilement sur ces coupes la migration des granulations nucléolaires vers les chromosomes.

En conclusion, et compte tenu de nos recherches antérieures, il résulte que le matériel argentophile structuré du nucléole, c'est-à-dire le nucléolonéma des racines d'Oignon se présente à l'état granulaire et non pas à l'état filamenteux. Les dimensions des granulations nucléolaires, leur nombre ainsi que leur arrangement à l'intérieur du nucléole sont beaucoup influencées par la composition chimique et le pH du fixateur employé.

De nouvelles expériences sont poursuivies, dans le même but, sur d'autres espèces végétales à longs et à courts chromosomes.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) C. Estable et J. R. Sotelo, *Inst. Inv. Cien. Biol. Pub.*, 1, 1951, p. 105.
(2) C. Estable et J. R. Sotelo, *Symposium on Fine Structure of Cells*, Gröningen, Noordhoff Ltd., 1955, p. 170.
(3) D. Gr. Constantinesco, *Acad. Roum.*, Bull. Sect. Sc., 23, 1940, n° 6, p. 1.
(4) F. Fabbri, *Caryologia*, 16, 1963, p. 715.
(5) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 857.
(6) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3813.
(7) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. .

(*Institut de Recherches pharmaceutiques,*
48, *rue Av. Sânâtescu, Bucarest, Roumanie.*)

ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Le problème de l'origine des blastocytes au cours de la régénération antérieure chez le Lombricien* Eisenia fœtida unicolor. Note (*) de M. **Claude Chapron**, transmise par M. Étienne Wolff.

Au cours de la régénération antérieure chez le Lombricien *Eisenia fœtida unicolor*, il intervient des blastocytes d'origine différente, provenant de cellules-souches situées dans l'épiderme et l'endoderme et dans les musculatures circulaire et longitudinale. Les cellules-souches, lorsqu'elles ne sont pas indifférenciées de nature, subissent une dédifférenciation qui précède leur métamorphose en blastocytes. Le recrutement des cellules-souches est très limité et ne semble pas s'étendre au-delà d'un segment.

Dans une Note précédente (1), nous avons décrit le déroulement de la régénération antérieure chez *Eisenia fœtida unicolor*, depuis les stades les plus précoces jusqu'à la poussée d'une tête complète. L'étude histologique nous a montré que le jeune régénérat est formé non d'un blastème unique mais de quatre blastèmes superposés, bien distincts par leurs potentialités, leur morphologie, et dont l'individualité est encore marquée par le fait qu'ils ne se mettent pas en place en même temps mais successivement. Il se forme d'abord, pendant les deux premiers jours de la régénération, un blastème ectoneural ou épithélium cicatriciel et, presque simultanément, un blastème endodermique également sous forme d'épithélium; trois ou quatre jours plus tard on voit apparaître le blastème de la musculature circulaire et seulement vers le huitième jour celui de la musculature longitudinale; ces deux blastèmes musculaires ont une structure syncytiale.

Les cellules ou énergides des différents blastèmes se ressemblent beaucoup. Ces blastocytes sont des éléments non différenciés, à gros nucléole et à cytoplasme très basophile; ils se divisent activement. Leur origine est difficile à élucider et c'est là un problème général qui a été particulièrement étudié chez les Annélides Polychètes et Oligochètes microdriles et que nous reprenons à propos du groupe des vers de terre.

Les blastocytes proviennent toujours de cellules-souches situées dans les tissus anciens de la base du régénérat. Nous nous sommes appliqué à faire l'étude cytologique de ces cellules-souches et nous avons cherché à déterminer l'étendue du territoire où elles sont recrutées.

Étude cytologique des cellules-souches des blastocytes. — Étant donné le décalage très net qui existe chez les vers de terre entre la mise en place des différents blastèmes du régénérat, il est assez facile de repérer les cellules-souches des blastocytes pour chaque blastème; nous les avons étudiées au point de vue de leur différenciation morphologique et nous avons suivi les processus de leur transformation en blastocytes.

1° Les cellules-souches des blastocytes ectoneuraux sont les petites cellules basales de l'épiderme. On sait que ce sont des éléments neufs,

restés indifférenciés et servant dans l'organisme non mutilé à remplacer les cellules épidermiques usées. Elles interviennent très tôt au cours de la régénération et sans subir de modifications structurales importantes : les membranes cellulaires perdent leur colorabilité et les noyaux prennent une forme allongée. On les voit abandonner leur position et glisser à la surface du bouchon cicatriciel; il s'agit d'une migration active. Une fois en place, les limites cellulaires réapparaissent et les cellules acquièrent à la suite d'une véritable métamorphose les caractères de blastocytes; ceux-ci ne commencent à se diviser par mitose que vers le cinquième jour de la régénération.

2° Les cellules-souches des autres blastèmes ont des caractères très différents des précédents. Ce sont des éléments morphologiquement différenciés et physiologiquement actifs. Avant de se déplacer ils subissent une dédifférenciation qui dure un certain temps, variable suivant les tissus où ils sont incorporés, tube digestif ou musculature pariétale.

Il existe dans la paroi de l'œsophage des cellules basales, mais celles-ci n'interviennent pas au cours de la régénération; les cellules-souches sont les cellules digestives elles-mêmes dont quelques-unes au voisinage de la section se dédifférencient rapidement; ensuite elles ne migrent pas, mais sont simplement poussées en avant à la suite du déplissement des villosités œsophagiennes. Elles se métamorphosent alors en blastocytes endodermiques qui entrent en mitose en même temps que les blastocytes ectoneuraux.

Les cellules-souches de la musculature pariétale subissent pendant quatre jours environ une lente dédifférenciation; celles de la musculature circulaire et celles de la musculature longitudinale ne se comportent pas alors de façon identique. Les énergides à gros noyaux de la musculature circulaire, une fois dédifférenciés, migrent aussitôt et aussitôt en place, dès le cinquième jour, se divisent par amitose. Les éléments-souches de la musculature longitudinale se métamorphosent et se multiplient *in situ*, avant toute migration; dans ce cas, ce ne sont pas les cellules-souches qui se déplacent mais les blastocytes mésodermiques eux-mêmes.

Ces observations histologiques des différentes catégories de cellules-souches et de leur comportement nous permettent de dégager les conclusions suivantes.

1. Chez les vers de terre, chaque tissu ancien renferme les cellules-souches qui donnent le tissu correspondant du régénérat. Il faut cependant signaler qu'il existe un blastème commun à l'épiderme et au système nerveux; la chaîne nerveuse ne libère pas de cellules-souches. Chez deux espèces de Polychètes (*Polydora flava* et *Magalia perarmata*), Thouveny [2] est parvenu à des résultats identiques. Par contre, Stephan-Dubois [3] a décrit chez *Nereis diversicolor* des cellules-souches particulières, appar-

tenant au liquide cœlomique, qui sont à l'origine de tous les tissus du régénérat, y compris le système nerveux.

2. Suivant les tissus, les cellules-souches sont de nature différente; certaines, comme dans l'épiderme, sont des éléments de réserve indifférenciés; les autres sont différenciées en éléments spécialisés, musculaires, digestifs, et elles doivent subir une dédifférenciation qui est plus ou moins rapide; les cellules digestives, moins complexes, se dédifférentient beaucoup plus vite que les cellules musculaires.

Quelle que soit leur nature, c'est-à-dire indifférenciée ou dédifférenciée, les cellules-souches deviennent des blastocytes après une métamorphose dont la signification nous est connue. Lors de celle-ci le phénomène le plus frappant est l'apparition d'un énorme nucléole où s'accumule provisoirement du RNA, agent essentiel de la synthèse des protéines. Les blastocytes ont donc acquis la possibilité de se multiplier très rapidement par mitose ou amitose; on ne sait pas encore interpréter cette différence dans le mode des divisions.

3. Pour constituer les blastèmes, les cellules de régénération doivent effectuer des déplacements ayant pour support le bouchon cicatriciel. Dans le cas de l'endoderme, la paroi digestive ancienne, dédifférenciée, s'étale à la surface interne du tissu cicatriciel. Dans les autres cas, les éléments régénérateurs subissent de véritables migrations qui ont lieu à l'état, soit de cellules-souches indifférenciées (cellules basales de l'épiderme), soit de cellules-souches dédifférenciées (éléments de la musculature circulaire), soit de blastocytes (éléments de la musculature longitudinale).

En tenant compte du fait que les éléments régénérateurs sont libérés à des états différents suivant leur origine, on peut comprendre le déroulement en trois phases de la régénération chez les vers de terre. La première phase fait évidemment intervenir les cellules-souches indifférenciées qui migrent sans modifications préalables (formation du blastème ectoneural) et en même temps les cellules-souches à dédifférenciation rapide et non migratrices (formation du blastème endodermique). Dans la deuxième phase, les cellules-souches à dédifférenciation lente et directement libérables entrent en jeu (formation du blastème musculaire externe). Enfin dans la dernière phase, les éléments dédifférenciés et métamorphosés sur place sont mobilisés (formation du blastème musculaire interne).

Étude du territoire de recrutement des cellules-souches. — Le problème qui se pose est de savoir sur quelle distance à partir du niveau d'amputation sont recrutés les éléments régénérateurs. Nous savons que les cellules-souches des blastocytes mésodermiques doivent, avant de migrer, c'est-à-dire en place dans la musculature longitudinale ancienne, subir de profonds remaniements : dédifférenciation, puis accroissement du volume nucléaire et enfin multiplication. Tous ces phénomènes sont

facilement repérables à l'examen histologique et l'on peut constater qu'ils affectent seulement les éléments situés dans le demi-segment avoisinant la surface d'amputation. Il semble donc que les cellules-souches des méso-blastocytes ne soient recrutées que dans le territoire très restreint d'un demi-segment. En ce qui concerne les autres catégories d'éléments régénérateurs dont le comportement au sein des tissus anciens est moins remarquable, leur territoire de recrutement paraît s'étendre sur moins d'un segment, mais il n'est pas possible de préciser davantage.

En résumé, les cellules-souches des blastocytes nécessaires à la constitution d'un régénérat céphalique sont prélevées seulement dans la région voisine de la blessure sur une longueur d'un segment environ. Ce résultat, tiré d'observations histologiques, confirme une expérience d'Avel [4] montrant qu'à partir d'un seul segment à potentialités céphaliques d'*Eisenia fœtida unicolor* greffé sur le territoire queue d'une variété différente, dite zébrée, il se forme un régénérat de tête complet et de type strictement *unicolor*.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) C. CHAPRON, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1200.
(2) Y. THOUVENY, *Ann. Fac. des Sc. Marseille*, 31, 1961, p. 45-69.
(3) FR. STÉPHAN-DUBOIS, *Arch. Anat. Microsc. Morphol.*, Exp. 47, 1958, p. 605-652.
(4) M. AVEL, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 498.

(*Laboratoires de Zoologie de la Faculté des Sciences de Bordeaux,*
40, rue Lamartine, Talence, Gironde,
et *de Morphologie expérimentale du C. N. R. S.*)

CYTOLOGIE. — *Les cellules de Schwann en mitose et leurs rapports avec les axones au cours du développement du nerf sciatique chez le Rat.* Note (*) de Mme **Odile Diner** (1), présentée par M. Alfred Fessard.

Des micrographies électroniques montrent que, même au cours d'une mitose, la cellule de Schwann conserve avec les axones des rapports caractéristiques. L'évolution, au cours du développement, des faisceaux d'axones amyéliniques et de leur engainement par les cellules de Schwann a été précisée.

Pour expliquer l'augmentation du nombre des cellules de Schwann dans un nerf en voie de développement, on a fait appel à deux mécanismes : d'une part, à la migration de ces cellules le long du nerf, et, d'autre part, à la division de celles qui se trouvent déjà en place dans l'ébauche nerveuse.

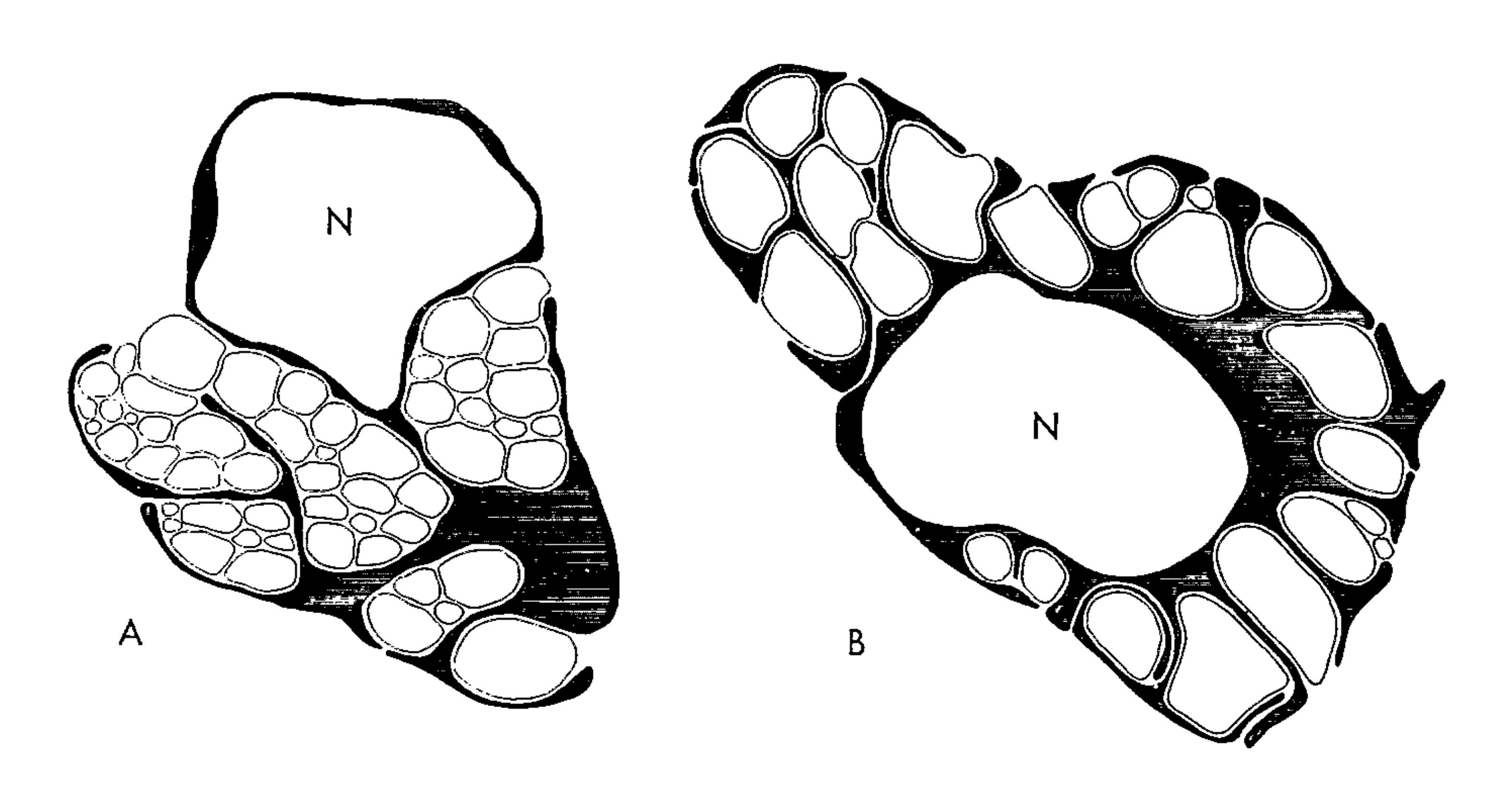


Fig. 1. — Schéma montrant la différence dans l'organisation des fibres amyéliniques selon le stade de développement. Le cytoplasme des cellules de Schwann est figuré en noir. *N*, noyaux. Les axones ne sont représentés que par leur contour. *A*, rat nouveau-né; *B*, rat de 16 jours. Il est à noter que les axones situés à l'extrémité gauche de la figure *B* sont engainés par des expansions qui n'appartiennent probablement pas à la cellule dont le noyau figure dans le schéma.

Ces mécanismes ont fait l'objet, chez les Batraciens, d'études aujourd'hui classiques [(2), (3)]. Chez les Mammifères, les travaux les plus récents, utilisant la microscopie électronique, ne sont pas, sur ce point, entièrement concordants. Ils ne le sont pas davantage sur le mode de division des cellules de Schwann.

Alors que Peters et Muir (4), sur le nerf phrénique et les nerfs digitaux du Rat, estiment pouvoir rendre compte, par la fréquence des mitoses, de l'accroissement considérable du nombre des cellules de Schwann pendant la dernière semaine du développement embryonnaire, Cravioto (5), sur le nerf sciatique de l'embryon humain, ne semble pas avoir envisagé l'existence de mitoses, du moins aux stades qu'il a étudiés.

Reprenant cette étude sur le nerf sciatique du Rat, principalement chez le nouveau-né et durant le développement postnatal, nos observations ont pleinement confirmé l'opinion émise par Peters et Muir. Mais, dans le cas du sciatique, nous avons observé un nombre élevé de cellules en mitose, non seulement, comme l'ont fait ces deux auteurs sur d'autres nerfs, à la fin de la vie prénatale, mais aussi pendant la première semaine postnatale. L'étude de ce nerf au microscope électronique, en permettant l'identification des cellules en mitose, nous a, par sucroît, montré que la quasi-totalité des cellules en mitose sont bien, à cette phase du développement, des cellules de Schwann.

Sur les micrographies électroniques d'un sciatique de nouveau-né, cellules de Schwann et cellules conjonctives de l'endonèvre, quand elles ne sont pas en voie de division, se distinguent aisément les unes des autres, grâce à la forme de leurs prolongements cytoplasmiques et aux rapports très différents qu'elles présentent avec les axones.

Chaque cellule de Schwann engaine, plus ou moins complètement, un nombre variable d'axones qu'elle enveloppe, soit isolément, soit par groupes, grâce à ses expansions lamellaires. Entre les membranes plasmiques des axones et celles des cellules de Schwann qui les entourent, il existe une distance sensiblement constante, de l'ordre de 150-200 Å.

Les cellules conjonctives de l'endonèvre, dont le cytoplasme possède, à ce stade, un ergastoplasme particulièrement abondant, délimitent, à l'intérieur du nerf, grâce à de longs prolongements de leur cytoplasme, un certain nombre de territoires (*fig.* 2, 5, 7). Elles ne contractent jamais de rapports étroits avec les axones dont elles sont séparées par des intervalles de largeur variable, parfois importants, et toujours supérieurs à la

EXPLICATION DES PLANCHES.

Figures relatives au nerf sciatique (*fig.* 1 à 8) et à la chaîne sympathique latérovertébrale (*fig.* 9) du Rat. Fixation : tétroxyde d'osmium à 1 % précédé d'un traitement par le glutaraldéhyde à 5 %. Coloration au citrate de plomb. Sauf celle de la figure 6, toutes les coupes sont transversales. *a*, axone; *c*, cellule conjonctive; *n*, noyau de cellule de Schwann; *nc*, noyau de cellule conjonctive.

Fig. 2. — Cellules de Schwann d'un nouveau-né contenant des axones amyéliniques. La cellule située en haut et à droite a servi à établir le schéma *A* de la figure 1. On remarquera que le plus gros de ses axones (*a* 2) est isolé des autres. (G × 12 300.)

Fig. 3. — Cellule de Schwann en mitose. Dans la partie droite de cette cellule, un axone, ou peut-être deux, se trouvent à demi engagés dans son cytoplasme. Nouveau-né. (G × 12 000.)

Fig. 4. — Cellule de Schwann en mitose. Nouveau-né. (G × 12 000.)

Fig. 5. — Cellule de Schwann en mitose ne contenant qu'un seul axone. On remarque à droite des cellules conjonctives. Nouveau-né. (G × 12 000.)

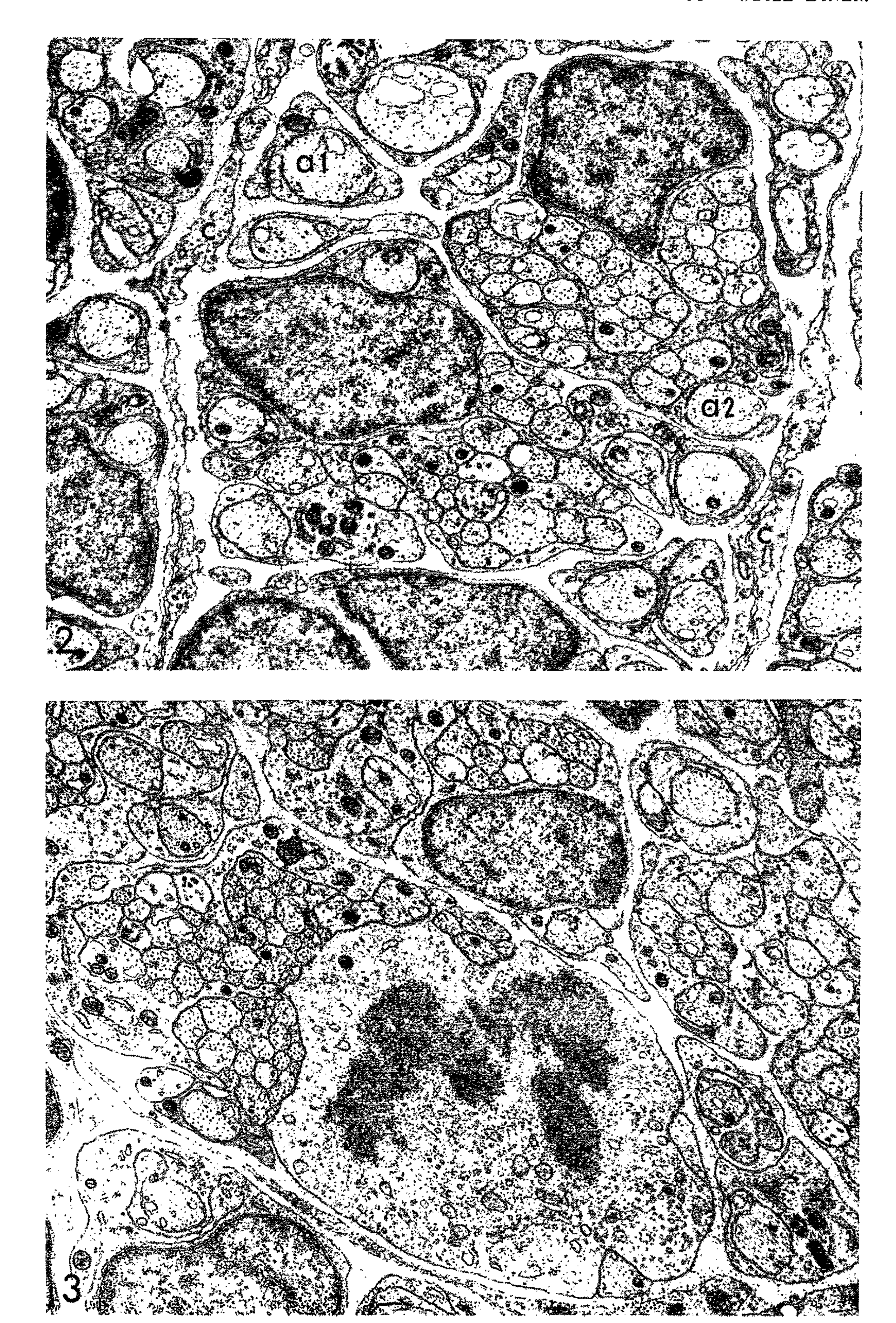
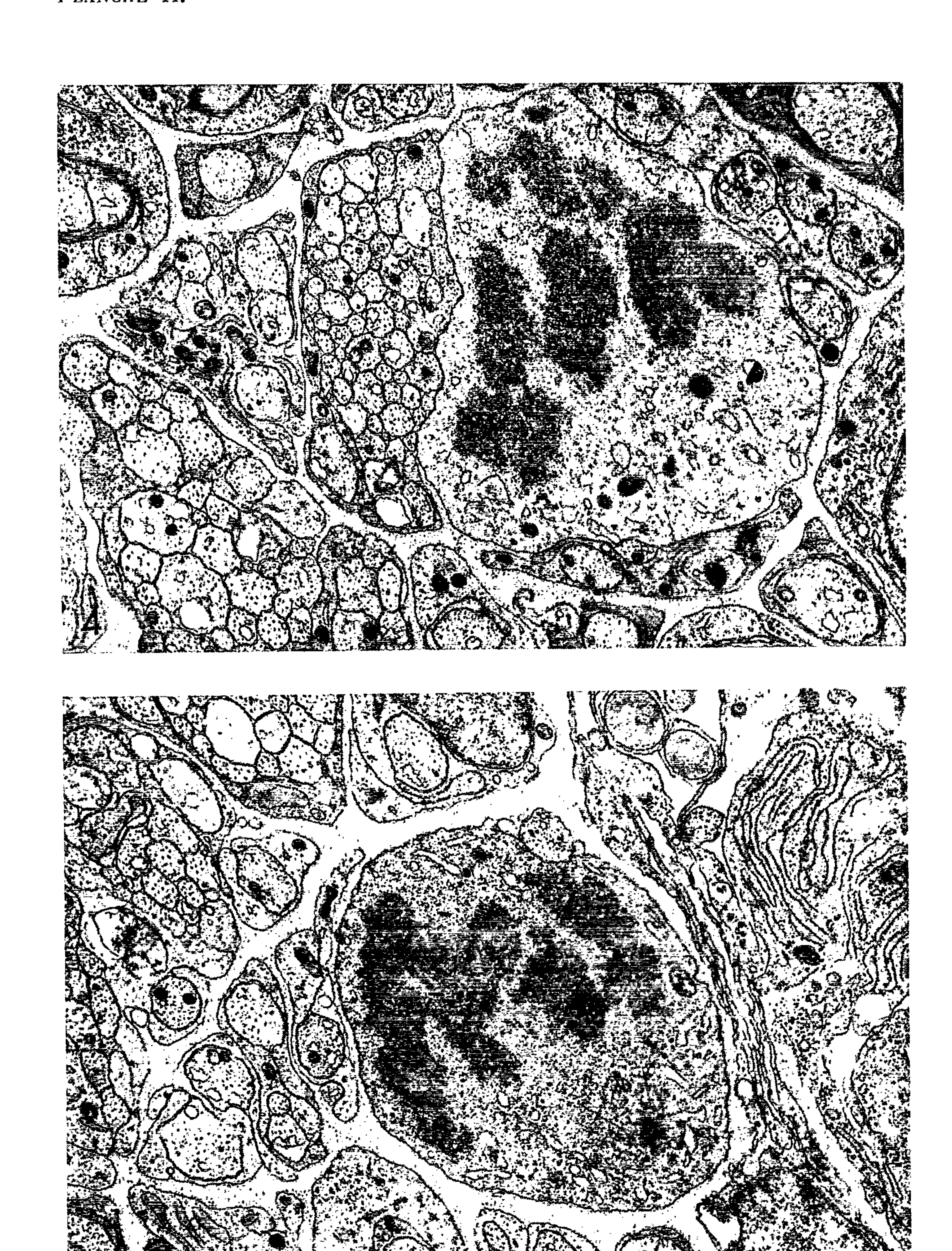

a1
c
a2
c
2
3

Planche II.



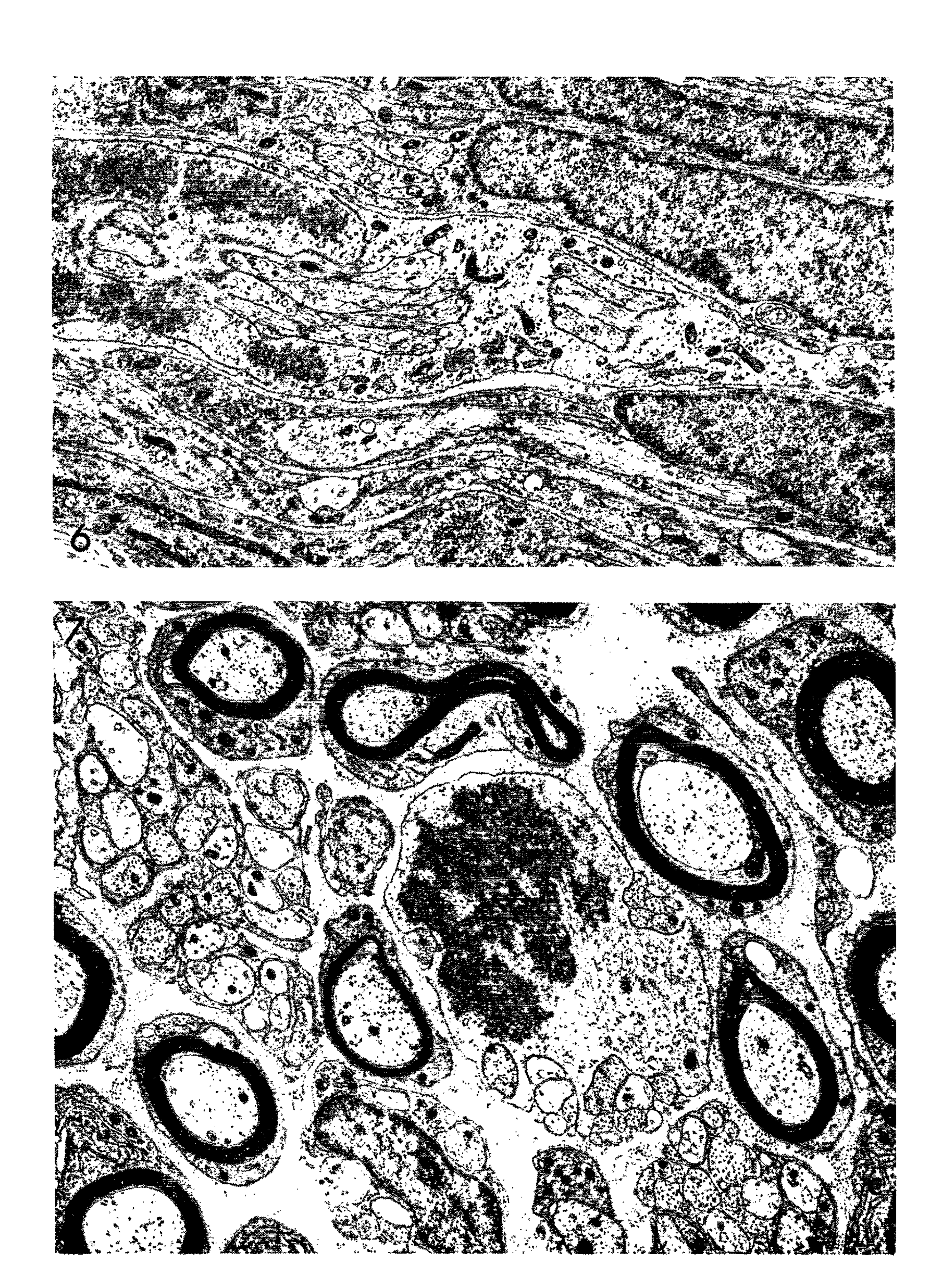

6
7

PLANCHE IV.

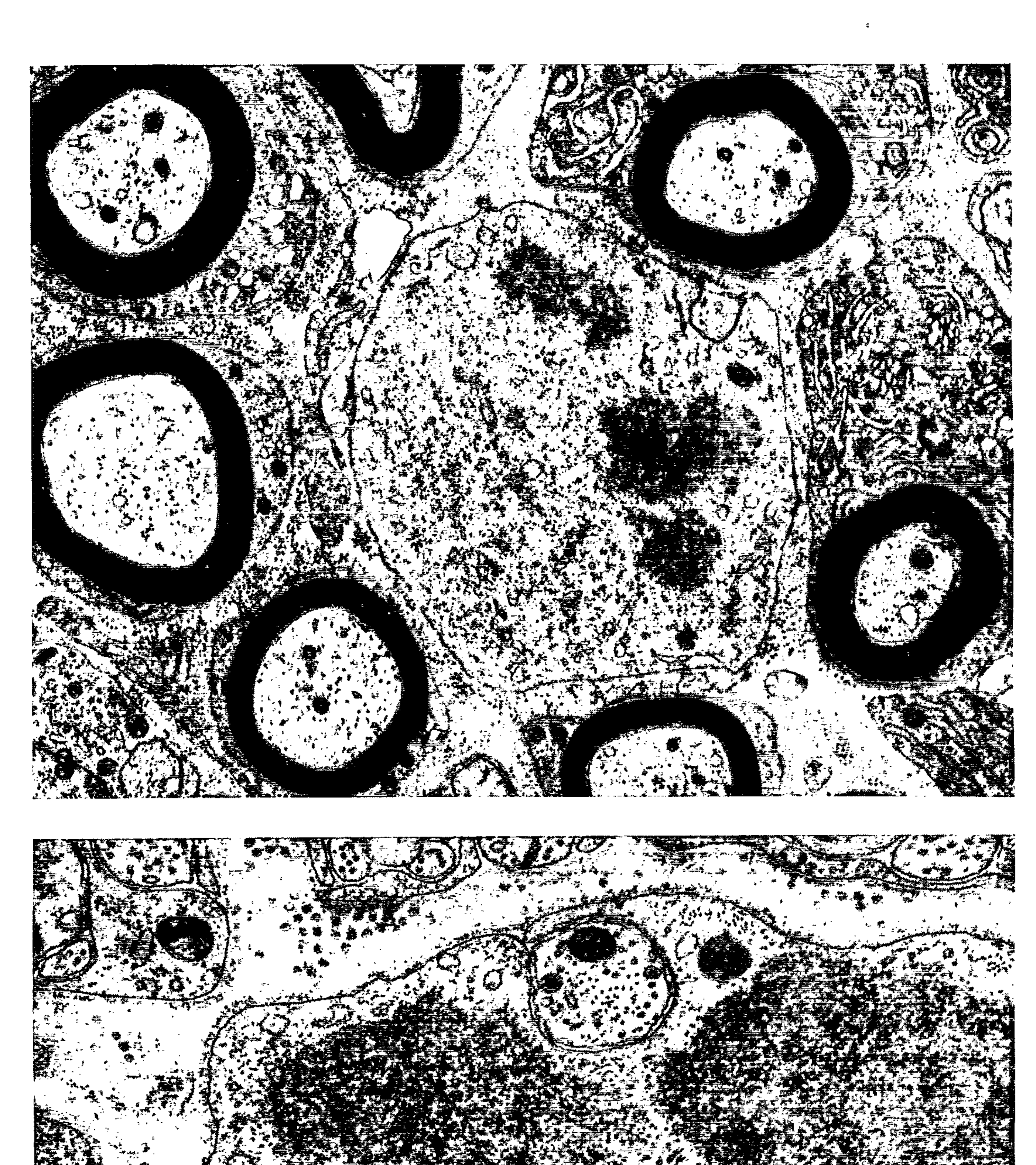


Fig. 6. — Cellule de Schwann en mitose vue en coupe à peu près longitudinale. Nouveau-né. (G × 7 500.)

Fig. 7. — Cellule de Schwann en mitose contenant plusieurs petits faisceaux d'axones et un axone isolé. Rat de 6 jours. (G × 9 300.)

Fig. 8. — Cellule de Schwann en mitose ne contenant qu'un seul axone. Rat de 6 jours. (G × 12 300.)

Fig. 9. — Axones isolés dans une cellule de Schwann en mitose. Chaîne sympathique d'un rat de 10 jours. (G × 35 700.)

distance qui sépare les axones des cellules de Schwann. Ces intervalles sont généralement déjà envahis, à ce stade, par des fibrilles collagènes.

L'étude au microscope électronique nous a permis de confirmer l'existence, dans le sciatique du Rat nouveau-né, de quelques fibres faiblement myélinisées, que les examens en microscopie optique laissaient prévoir [(6), (7)]. Tous les autres axones, amyéliniques, sont engainés par des cellules de Schwann (*fig.* 2), chaque cellule de Schwann englobant un ou plusieurs axones. Dans le cas d'un axone unique (*a* 1), le calibre de ce dernier est d'au moins 0,5 μ.

La disposition des axones qui partagent leur gaine avec d'autres axones diffère de celle qu'on observe dans les fibres amyéliniques du Rat à partir d'environ deux semaines, stade où chacun des axones occupe dans la même cellule de Schwann une loge individuelle (*fig.* 1).

Chez le nouveau-né, en effet, ces axones, non séparés les uns des autres par du cytoplasme schwannien, forment des faisceaux de grosseur variable; ces faisceaux sont entourés par les expansions des cellules de Schwann. Certains de ces axones, parmi les plus gros, sont déjà isolés des autres axones qu'engaine la même cellule; ils semblent sur le point d'acquérir une gaine individuelle (*fig.* 2, *a* 2), ce qui impliquerait une division des cellules de Schwann qu'ils partagent avec d'autres axones.

Bien que la morphologie d'une cellule soit toujours profondément remaniée au cours d'une mitose, les rapports qui unissent une cellule de Schwann en mitose aux axones restent suffisamment significatifs pour que la qualité de cellule de Schwann puisse lui être reconnue et que tout risque de confusion avec les mitoses de cellules conjonctives soit complètement écarté.

Les cellules de Schwann en mitose que nous avons observées, aussi bien d'ailleurs au niveau de la chaîne sympathique qu'au niveau du nerf sciatique, se trouvaient généralement en rapport avec plusieurs axones amyéliniques (*fig.* 3, 4, 6, 7, 9). Nous en avons également rencontrées qui ne contenaient qu'un seul axone. Il ne s'agissait pas d'axones en voie de myélinisation, puisqu'ils étaient, dans tous les cas observés, dépourvus de mésaxones (*fig.* 5 et 8).

Alors que le cytoplasme de la cellule de Schwann en repos apparaît, dans une coupe transversale, découpé en longues et fines languettes qui

entourent plus ou moins complètement les axones, la cellule en mitose devient plus globuleuse et ses expansions cytoplasmiques se réduisent à de très courts moignons. Tout se passe comme si, au moment de la mitose, il y avait une rétraction de ces expansions entraînant une expulsion partielle des axones qu'elle engainait.

Le nombre des mitoses, qui est très important dans le nerf sciatique du nouveau-né et reste encore élevé dans la première semaine postnatale, diminue fortement au début de la seconde semaine, stade où le nombre d'axones, myélinisés ou non, pourvus d'une gaine individuelle s'est beaucoup accrû. En ce qui concerne les autres axones, ils sont, à ce même stade, bien moins nombreux par cellule de Schwann que chez le nouveau-né; mais le nombre des axones que les expansions lamellaires de la cellule de Schwann séparent complètement des autres axones qu'elle contient est nettement plus grand. La fin de la période des mitoses, que nous n'avons pas pu dater avec exactitude, paraît correspondre à la fin du processus par lequel les axones acquièrent une gaine individuelle, prélude habituel de la myélinisation; elle pourrait d'autre part coïncider avec l'apparition des faisceaux amyéliniques de type adulte, qu'on ne peut guère observer avant l'âge de deux semaines.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) Travail réalisé avec la collaboration technique de M. Lesbats.

(2) R. G. Harrison, *J. Comp. Neurol.*, 37, 1924, p. 123-205.

(3) C. C. Speidel, *J. Exp. Zool.*, 61, 1932, p. 279-331.

(4) A. Peters et A. R. Muir, *Quart. J. Exp. Physiol.*, 46, 1959, p. 117-331.

(5) H. Cravioto, *J. Ultrastr. Res.*, 12, 1965, p. 634-651.

(6) M. Beauvallet, M. Bonvallet et R. Couteaux, *Bull. Biol. France et Belgique*, 78, 1944, p. 84-123.

(7) J. Legrand, *Arch. Anat. Micr. Morph. Exp.*, 50, 1961, p. 189-198.

(*Laboratoire de Cytologie, Faculté des Sciences,*
12, rue Cuvier, Paris, 5e
et *Centre de Microscopie électronique de la Salpêtrière.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *La destruction précoce des gonades de l'embryon de Lézard vivipare par irradiation (rayons X) et son effet sur le développement des tubercules génitaux.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Dufaure**, transmise par M. Étienne Wolff.

La destruction totale, subtotale ou partielle des glandes génitales de l'embryon de Lézard vivipare au moyen des rayons X (irradiations localisées) est suivie de l'édification de tubercules génitaux de type mâle, confirmant ainsi le caractère anhormonal de l'orientation de ces ébauches dans ce sexe.

Après avoir étudié le développement et la différenciation des tubercules génitaux de l'embryon de Lézard vivipare (*Lacerta vivipara* Jacquin) [(1), (2)] nous avons pu montrer que le dimorphisme sexuel qui apparaît précocement chez cette espèce est sous le contrôle des gonades embryonnaires (3) et avons proposé un schéma explicatif [(3), (4)] qui, comme chez les Oiseaux, fait intervenir une hormone, probablement de nature stéroïde, dans la régression de ces organes chez la femelle tandis que le développement dans le sens mâle serait anhormonal, tout au moins dans ses premières étapes. Pour vérifier ce point, il fallait réaliser la castration totale et précoce de l'embryon.

A la suite des expériences de J. de Beaumont (1933) chez les Batraciens (5), la castration a été obtenue, chirurgicalement chez le Lapin par Jost (1946) (6), au moyen des rayons X chez la Souris (7) par Raynaud et Frilley (1946) et chez les Oiseaux (8) par Ét. Wolff (1949). N'ayant pu supprimer les gonades de façon décisive par une technique chirurgicale (9) nous avons eu recours à la méthode des irradiations par les rayons X.

Technique. — Les expériences ont été réalisées au moyen de l'irradiateur à rayons X Secasi (type I. S. R.). Les conditions d'utilisation sont les suivantes : *a*. tensions choisies : 30 kV pour 18 mA et 42 kV pour 14 mA; *b*. distance du tube à l'embryon : environ 35 cm; *c*. délimitation du faisceau de rayons par un collimateur circulaire de 1 mm de diamètre.

Après différents essais nous avons choisi les stades 28 à 29 de Dufaure et Hubert pour effectuer les irradiations, la mortalité étant trop élevée chez les embryons plus jeunes. Les œufs sont débarrassés de leurs enveloppes protectrices et isolés dans des coupelles individuelles, contenant de l'albumine d'œuf de Poule, dans lesquelles se développeront les embryons pendant toute la durée de l'expérience. Ainsi préparés les individus sont ensuite exposés aux rayons, dans la région du tronc, entre les ébauches du cœur et de l'allantoïde. Ils subissent 1, 2 ou 3 irradiations successives (généralement 2) de 5 mn chacune, l'embryon étant légèrement déplacé après chaque irradiation de telle sorte qu'un nouveau territoire soit atteint par le faisceau. Le développement s'effectue dans une étuve réglée à 26-27°.

Les embryons sont fixés à partir du stade 37 afin que le sexe des tubercules génitaux puisse être reconnu sans équivoque. Les tubercules sont dessinés, mesurés et comparés à ceux des témoins, puis les pièces sont soigneusement débitées en coupes sériées et étudiées section par section.

Résultats. — 38 embryons irradiés et 20 témoins de même origine et cultivés dans des conditions identiques ont été mis en expérience. Au moment de l'intervention (stades 28 et 29) les gonocytes primordiaux colonisent les territoires présomptifs des gonades, ces dernières ne sont donc pas encore formées; 17 irradiés et 15 témoins ont pu être fixés vivants à un stade suffisamment avancé, les autres individus étant morts au cours de l'expérience. Les témoins comprennent 9 mâles et 6 femelles normaux. Nous ne nous étendrons pas sur les effets généraux de l'irradiation. Les embryons se présentent exactement comme ceux qui avaient subi une ablation chirurgicale du tronc (9) : ils sont formés par la juxtaposition des extrémités antérieure et postérieure du corps. La région antérieure comprend la tête et le cou et s'arrête à peu près au niveau des membres, ceux-ci étant présents, réduits à l'état de moignons de taille variable ou complètement absents. Accolée aux territoires antérieurs se trouve la région postérieure comprenant les pattes postérieures, la queue et dans la plupart des cas la région cloacale. Cependant chez quatre individus l'irradiation fut trop postérieure et la région cloacale complètement détruite. Chez les 13 individus qui présentaient des tubercules génitaux nous avons relevé cinq cas de destruction totale des glandes génitales, deux de destruction subtotale et six de destruction partielle.

1° *Destruction totale.* — Cinq individus sont complètement dépourvus de gonades. Sur le bord interne des territoires subsistants des mésonéphros un repli de l'épithélium cœlomique marque l'emplacement des crêtes génitales. Cette formation n'est le siège d'aucune morphogenèse et ne renferme pas, ou très peu, de gonocytes primordiaux. Dans deux cas elle forme un renflement sur une courte distance (quelques dizaines de microns) qui mime la formation d'une gonade, mais cette portion est seulement remplie d'un tissu dense sans structure typique. Chez quatre de ces individus les tubercules se sont développés suivant le type mâle. Chez un seul il s'agit de petites formations unilobées rappelant le tubercule régressé d'une femelle. Nous ne pensons cependant pas (et les cas qui vont suivre le confirment) que ceci soit significatif; il est probable que la morphogenèse a été légèrement perturbée par une irradiation trop étendue.

2° *Destruction subtotale.* — De petites gonades d'une longueur d'environ 70 μ sont présentes chez deux individus. On reconnaît à l'extérieur une assise d'épithélium germinatif mais très pauvre en gonocytes alors que l'intérieur de la glande est occupé par une masse de tissu indifférencié. Il n'est pas possible de reconnaître une orientation sexuelle dans

cette glande qui paraît bloquée dans son évolution. Ces deux embryons possèdent des tubercules de type mâle.

3° *Destruction partielle.* — Chez six individus de petites glandes génitales situées en position atypique (beaucoup plus antérieures que normalement) ont été reconnues et nous avons pu dénombrer trois testicules et trois ovaires, ces derniers étant restés à un stade très jeune. Toutes ces glandes génitales sont très pauvres en gonocytes. Dans les six cas les tubercules se sont développés dans le sens mâle, indépendamment du sexe de la gonade.

Discussion. — A une exception près, ces résultats nous semblent suffisamment significatifs pour n'appeler que peu de commentaires. Soulignons cependant qu'ils vont dans le sens de nos précédentes expériences et confirment l'hypothèse d'un développement anhormonal des tubercules de type mâle. Nous n'avons pas envisagé ici la taille de ces formations, celle-ci étant sujette à certaines variations individuelles (elle est toujours néanmoins supérieure à celle des tubercules d'un témoin femelle à un stade équivalent). Ces variations ne sauraient nous étonner compte tenu des conséquences pathologiques d'une irradiation aussi localisée soit-elle. Il est donc difficile de déterminer si l'édification du pénis est anhormonale jusqu'à la fin du développement embryonnaire. Nous pouvons seulement affirmer que l'orientation dans le sens mâle n'implique pas l'intervention d'une hormone génitale. Ces résultats sont homologues de ceux qu'a obtenus Em. Wolff ([10]) chez le Canard.

(*) Séance du 9 août 1965.

([1]) J. P. Dufaure, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 50, 1961, p. 69.
([2]) J. P. Dufaure, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3036.
([3]) J. P. Dufaure, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3075.
([4]) J. P. Dufaure, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 521.
([5]) J. de Beaumont, *Arch. Entw. Mech. Org.*, 129, 1933, p. 120.
([6]) A. Jost, *C. R. Soc. Biol.*, 140, 1946, p. 938.
([7]) A. Raynaud et M. Frilley, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 1187.
([8]) Ét. Wolff, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1949, p. 526.
([9]) J. P. Dufaure, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1211.
([10]) Em. Wolff, *Bull. Biol.*, 84, 1950, p. 119.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences,*
1, *avenue Vercingétorix, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

PHYSIOLOGIE. — *Action dépolarisante des esters propionique et butyrique de la choline sur le muscle de la Grenouille.* Note (*) de Mme **Monique Pécot-Dechavassine** et M. **Jean Mambrini**, présentée par M. Alfred Fessard.

La sensibilité des jonctions neuro-musculaires et musculo-tendineuses des muscles couturier et sous-maxillaire de la Grenouille a été étudiée par la méthode d'application ionophorétique dans le cas de l'acétylcholine, de la propionylcholine et de la butyrylcholine. Il y a coïncidence des sites sensibles à ces trois esters. La propionylcholine est généralement plus active que l'acétylcholine.

On sait depuis les travaux de Chang et Gaddum ([1]) que les homologues immédiatement supérieurs de l'acétylcholine (ACh), la propionylcholine (PrCh) et la butyrylcholine (BuCh), sont très actifs sur le muscle droit abdominal de la Grenouille. Il a été montré plus récemment à la fois biochimiquement et pharmacologiquement [([2]), ([3])] qu'il existe dans ce muscle, à côté d'une acétylcholinestérase, une butyrylcholinestérase qui hydrolyse la PrCh et la BuCh.

Malgré les propriétés pharmacodynamiques de ces esters, leur mise en évidence dans certains organes [([4]), ([5])] et leur adaptation au système enzymatique de la Grenouille, il n'a pas été possible jusqu'à présent d'attribuer à ces substances, ainsi qu'à l'enzyme qui les inactive, un rôle physiologique.

Il nous a paru intéressant d'aborder, à l'échelle cellulaire, le problème des récepteurs et des cholinestérases musculaires en utilisant la technique ionophorétique [([6]), ([7])]. Nous nous sommes proposé, dans ce premier travail, de mettre en évidence l'action dépolarisante de la PrCh et de la BuCh et de la localiser.

Techniques. — Les essais ont été réalisés sur des muscles de *Rana esculenta* d'hiver ou de printemps, ces dernières conservées en chambre froide.

Nous avons éprouvé les fibres de la face profonde du couturier et celles de la face superficielle du sous-maxillaire. La disposition symétrique des fibres de part et d'autre de l'aponévrose médiane permet, dans ce dernier muscle, d'étudier dans de très bonnes conditions la sensibilité des jonctions musculo-tendineuses. La solution de survie (NaCl 6,5 g; KCl 0,14 g; $CaCl_2$ 0,22 g; $NaHCO_3$ 0,22 g par litre) était renouvelée continuellement.

L'ACh (chlorure) et l'un des esters (chlorure de PrCh ou iodure de BuCh) étaient appliqués séparément en un même point de la membrane à l'aide d'une micropipette double. La résistance de chacun des canaux de cette pipette était du même ordre de grandeur et comprise entre 15 et 80 mΩ. Les activités dépolarisantes des trois esters ont été estimées suivant les conventions définies par Miledi ([8]) : l'activité d'une substance est dite de 1 unité lorsqu'un courant d'application de 1.10^{-9} Cb produit une dépolarisation de 1 mV. La comparaison de l'activité dépolarisante d'un ester avec celle de l'ACh est représentée par le rapport activité de l'ester/activité de l'ACh en un même point.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

1° La PrCh et la BuCh, appliquées à la surface de la membrane, la dépolarisent comme l'ACh [([8]), ([9])] au niveau des jonctions neuro-musculaires et des jonctions musculo-tendineuses des deux muscles. La dépolarisation peut être suffisante pour déclencher une activité propagée.

2° Lorsqu'on déplace l'électrode double dans une région sensible sans changer la quantité de substance appliquée, l'amplitude de la dépolarisation par l'ester étudié varie dans le même sens que celle due à l'ACh. La réponse maximale se situe pour les trois esters au même point, aussi bien pour les jonctions neuro-musculaires que pour les jonctions musculo-tendineuses.

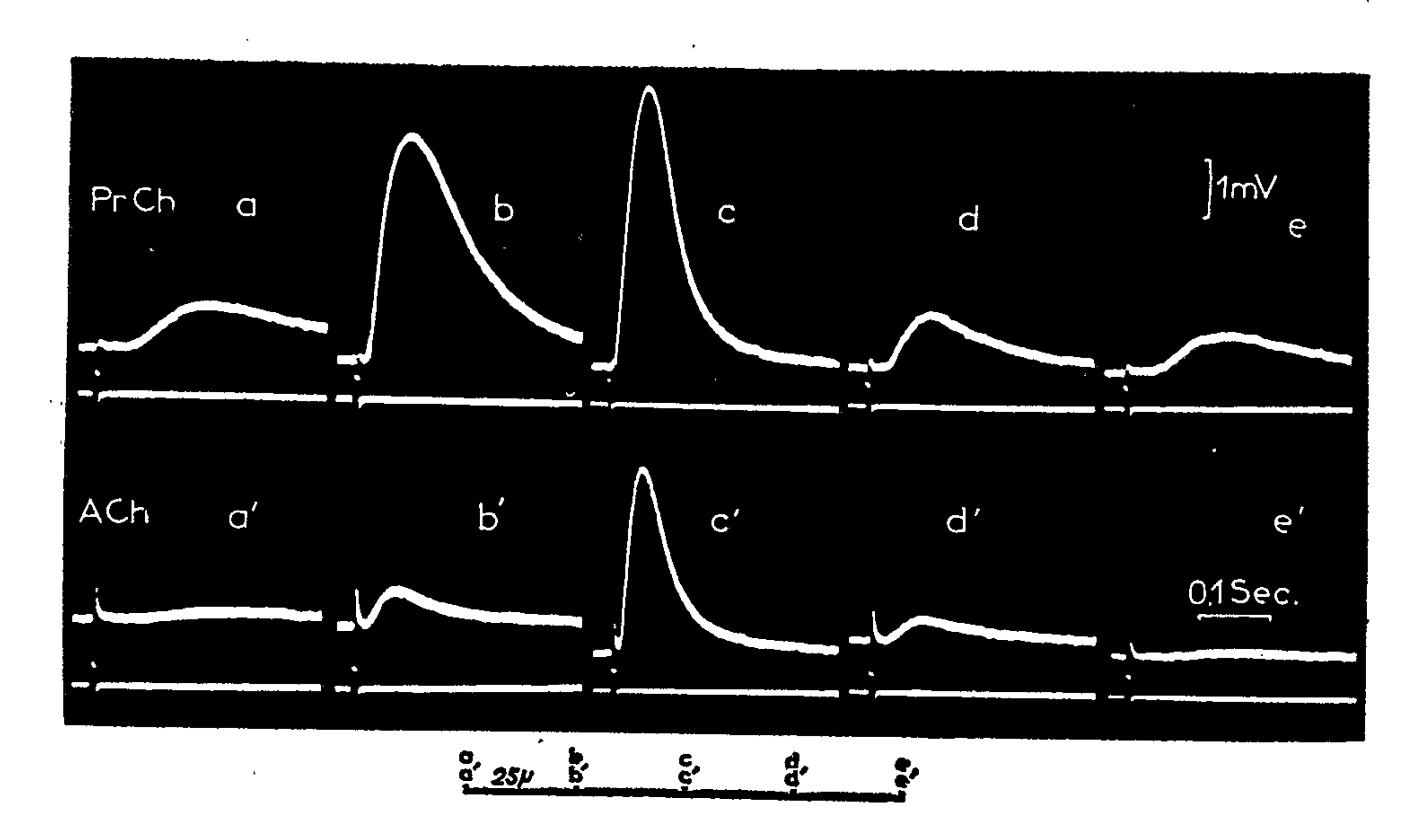


Fig. 1. — Muscle couturier de Grenouille. Localisation de l'activité dépolarisante maximale de la PrCh et de l'ACh au niveau de la plaque motrice. L'axe gradué indique la position relative des différents points d'application. Tracés supérieurs : dépolarisations. Tracés inférieurs : courants d'application; les impulsions de courant sont égales ($q = 5.10^{-9}$ Cb) sauf en c ($q = 2,5.10^{-9}$ Cb).

3° *Au niveau de la plaque motrice*, la PrCh est, le plus souvent, de deux à cinq fois plus active que l'ACh. Dans quelques expériences cependant, les deux esters ont montré la même activité.

Les résultats sont moins constants avec la BuCh. Nous avons trouvé des activités tantôt plus élevées, tantôt moins élevées. En fait, cette comparaison s'est révélée plus délicate en raison de modalités de la désensibilisation propres à cet ester (travail en cours).

4° *Au niveau des jonctions musculo-tendineuses*, c'est sur le sous-maxillaire que la recherche et la comparaison des activités ont été les plus aisées en raison d'une sensibilité plus grande et plus constante. Cependant, même

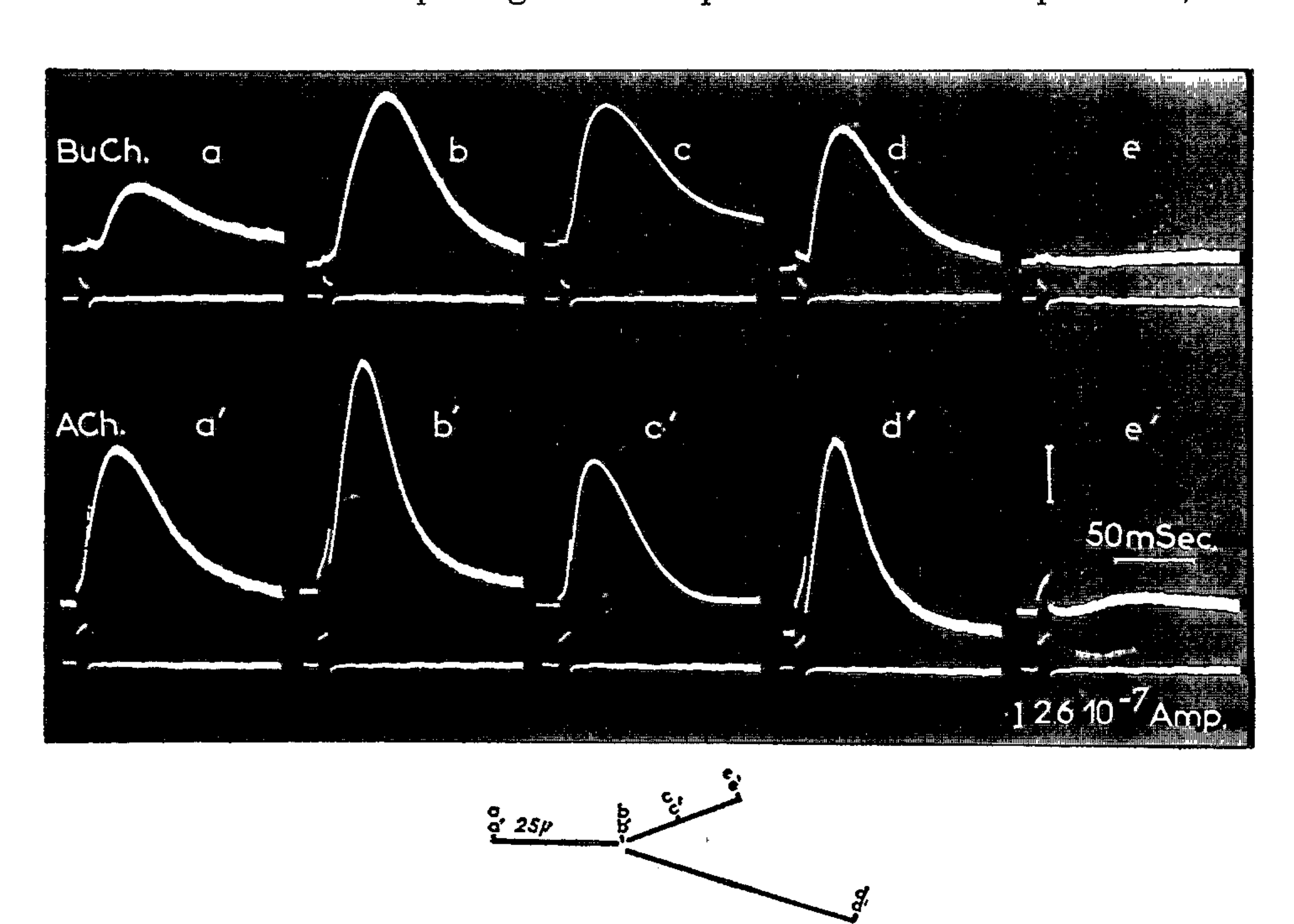


Fig. 2. — Muscle couturier de Grenouille. Localisation de l'activité dépolarisante maximale de la BuCh et de l'ACh au niveau de la plaque motrice. Le schéma indique la position relative des différents points d'application le long de rameaux de la terminaison nerveuse. Le trait vertical représente 1 mV pour tous les clichés, sauf pour les clichés *c* et *c'* où il représente 4 mV.

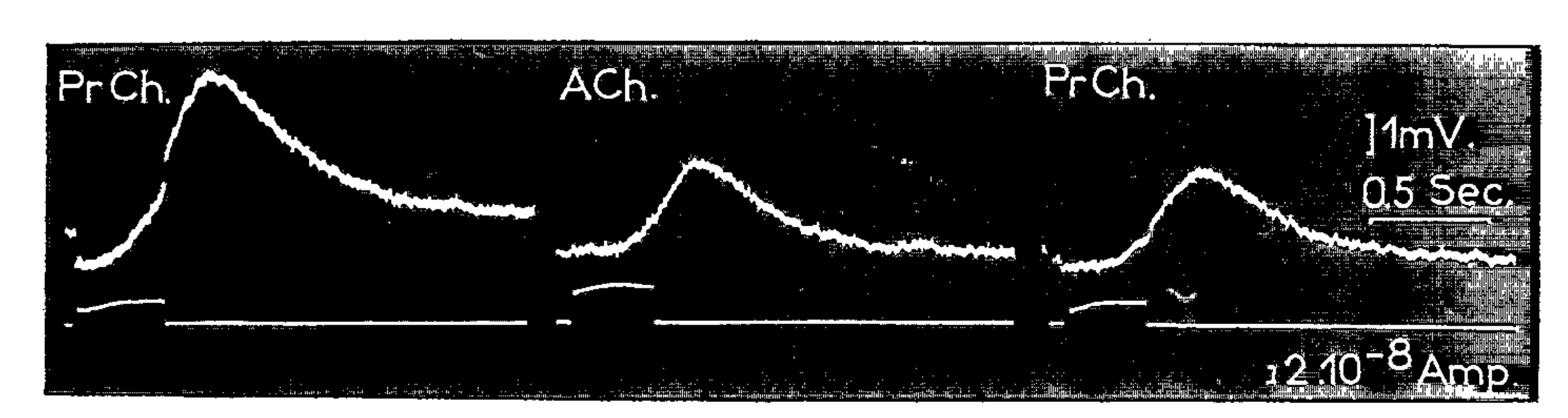


Fig. 3. — Muscle sous-maxillaire de Grenouille. Comparaison de l'activité dépolarisante de la PrCh et de l'ACh à la jonction musculo-tendineuse.

sur ce muscle, les quantités relativement importantes de drogue nécessaires pour provoquer une dépolarisation entraînent des désensibilisations parfois très durables ([9]).

Les rapports d'activités, calculés dans les meilleurs des cas et pour la PrCh, sont voisins de ceux trouvés au niveau de la plaque motrice.

Pour la BuCh, la variabilité des activités constatée au niveau de la plaque se retrouve au niveau des insertions.

En conclusion, les résultats obtenus avec la méthode ionophorétique montrent que la PrCh et la BuCh sont des substances dépolarisantes dont les points d'action sont les mêmes que pour l'ACh. Il est ainsi permis

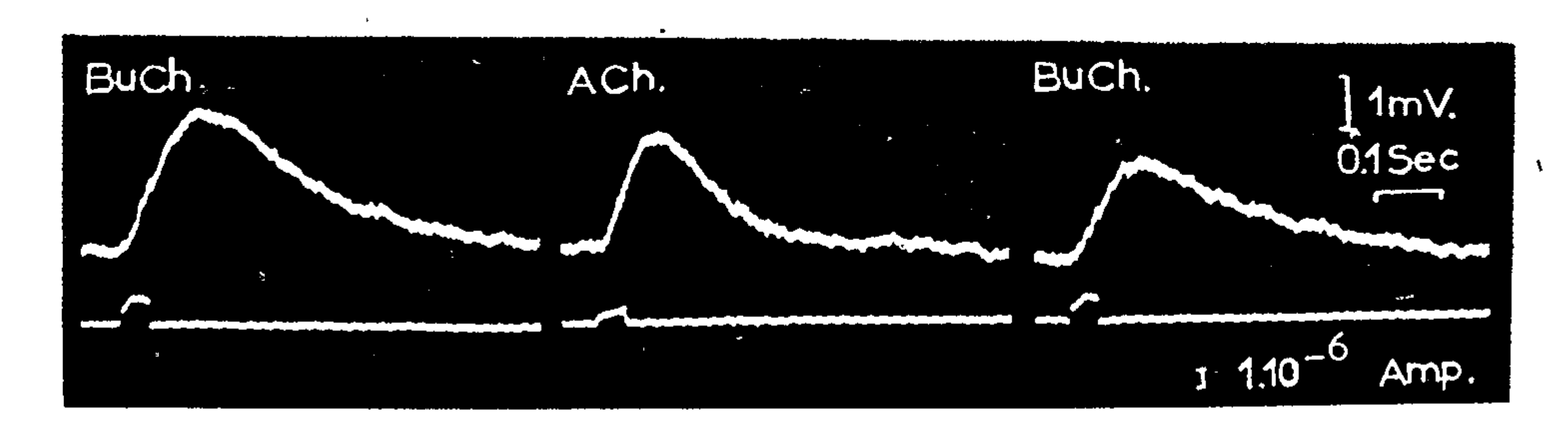


Fig. 4. — Muscle sous-maxillaire de Grenouille. Comparaison de l'action dépolarisante de la BuCh et de l'ACh à la jonction musculo-tendineuse.

de penser que les contractions observées précédemment avec ces trois esters sur le muscle droit abdominal isolé sont dues probablement à une action dépolarisante au niveau des plaques motrices, et, éventuellement, au niveau des jonctions musculo-tendineuses. Il résulte en outre de ces expériences que les récepteurs musculaires sensibles à ces trois esters sont principalement localisés aux deux niveaux de la fibre musculaire où l'activité cholinestérasique est la plus élevée.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) H. C. Chang et J. H. Gaddum, *J. Physiol.*, 79, 1933, p. 255.
(2) J. Jacob et M. Dechavassine, *Experientia*, 12, 1956, p. 434.
(3) M. Pécot-Dechavassine, *Arch. Anat. Micr. Morph. Exp.*, 50, 1961, p. 341.
(4) J. E. Gardiner et V. P. Whittaker, *Biochem. J.*, 58, 1954, p. 24.
(5) P. Holtz et H. J. Schumann, *Naturwiss.*, 41, 1954, p. 306.
(6) W. L. Nastuk, *Fed. Proc.*, 12, 1953, p. 102.
(7) J. Del Castillo et B. Katz, *J. Physiol.*, 128, 1955, p. 157.
(8) R. Miledi, *J. Physiol.*, 151, 1960, p. 1 et 24.
(9) B. Katz et R. Miledi, *J. Physiol.*, 170, 1964, p. 379.

(*Laboratoire de Physiologie générale, Faculté des Sciences, Orsay et Laboratoire de Cytologie, Faculté des Sciences, Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Intérêt d'un prétraitement par un tranquillisant (trifluopérazine) pour le dosage de l'hormone lutéinisante par la méthode de Parlow.* Note (*) de Mlles **Marie-Anne Novella**, **Germaine Acker**, MM. **Jean-Jacques Alloiteau** et **Pierre Aschheim**, présentée par M. Robert Courrier.

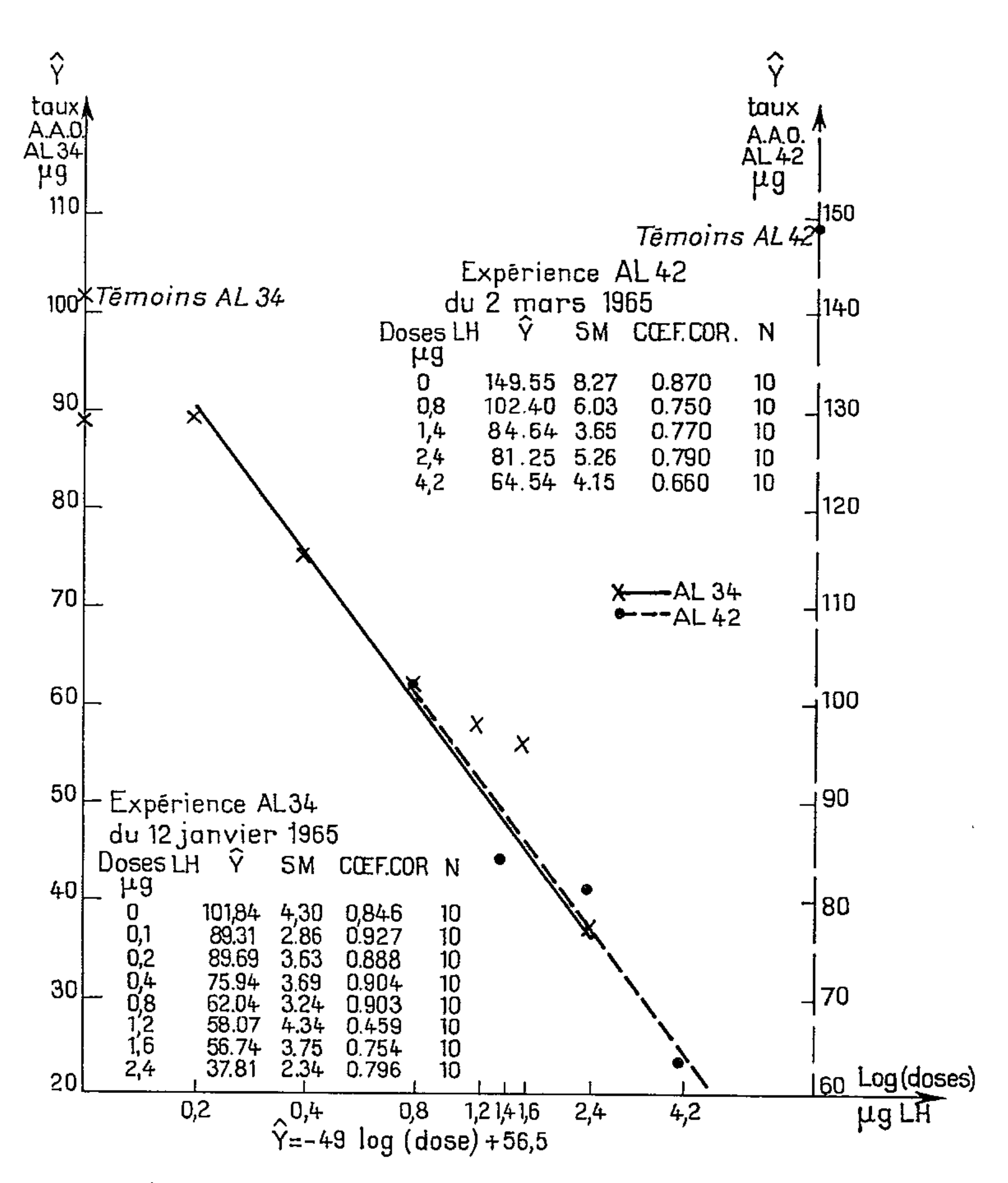
Donnée en sus du prétraitement de Parlow, durant les 3 jours et demi précédant l'essai biologique, la trifluopérazine rend dosable 0,2 µg de LH-NIH-S 3, sépare nettement les valeurs de l'acide ascorbique ovarien des témoins de celles des traités et permet une bonne reproductibilité des essais.

La méthode de Parlow dose d'une façon très sensible, mais non absolument spécifique, l'hormone lutéinisante, d'origine hypophysaire (LH) ou autre, en mesurant la déplétion de l'acide ascorbique ovarien (AAO) chez la Ratte impubère préparée par la gonadotropine sérique de jument gravide (PMS), puis par l'hormone chorionique humaine (HCG) [1]. Les corps jaunes de cet ovaire massivement lutéinisé sont présumés fonctionnels. En dépit du très faible contenu de son hypophyse en LH [2], l'animal ainsi préparé est utilisé pour l'étude de substances hypothalamiques (LRF) qui libèrent cette LH. Un contenu plus élevé serait donc souhaitable. Au cours de la pseudogestation normale, l'hypophyse s'enrichit progressivement en LH [3]. Par un tranquillisant qui rendrait plus sûr et prolongerait l'état pseudogestatif de la Ratte de Parlow, on pouvait espérer enrichir l'hypophyse en LH. En maintenant élevée la sécrétion de prolactine, mais aussi en soustrayant en partie l'animal aux influences externes, la drogue choisie, la trifluopérazine (TFP), devait en même temps préserver la sensibilité ovarienne à LH et peut-être minimiser la possible fluctuation nyctémérale de l'AAO [4].

En fait, le faible contenu hypophysaire en LH de la Ratte de Parlow : 1 à 2 µg [2], a — sur un seul essai — paru encore déprimé par la TFP : 0,60 µg (limites de confiance : 0,24 à 1,46). Par contre, l'emploi de la drogue nous a paru améliorer la sensibilité ovarienne, en particulier pour les quantités faibles de LH injectée; ceci justifie la présente Note. Nous décrirons d'emblée la méthode à laquelle nous nous sommes arrêtés, réservant au chapitre des résultats la raison de nos choix successifs.

Matériel et méthodes. — Des Rattes Holtzman, à la lumière artificielle de 6 à 20 h, reçoivent à l'âge de 24 jours, à 11 h, 50 U. I. de PMS [5]; 3 et 4 jours plus tard, à 17 h, injection de 25 U. I. de HCG [5]. Aux jours 31, 32 et 33, à 12 h, injection sous-cutanée de TFP [5] : 1 mg par jour; le jour 34, à 8 h 30, injection de 0,5 mg de TFP. Ce même jour, de 9 à 11 h, les préparations à tester sont injectées par voie veineuse dans 0,5 ml de sérum physiologique (NaCl), sous légère anesthésie à l'éther, suivie

de désobstruction trachéale. L'ovaire droit est prélevé 3 h après l'injection sur les animaux sacrifiés ou mieux anésthésiés; il est rapidement pesé et broyé dans un tube de Potter. L'AAO se dose selon [6] et est exprimé en microgrammes, ajusté par covariance au poids de l'ovaire. La LH-NIH-S 3 [5] est conservée lyophilisée dans des flacons qui en



Ŷ, acide ascorbique ovarien (AAO) moyen (en µg), ajusté par covariance au poids de l'ovaire; SM, erreur type de la moyenne; coeff. cor., coefficient de corrélation; N, nombre d'animaux.

contiennent 40 µg dans 2,5 mg de sérumalbumine bovine. Selon les séances, on utilise de 5 à 10 animaux par groupe. Chaque expérience est casualisée en blocs et ceci en deux temps : d'abord pour la constitution des blocs, puis pour la répartition des traitements à l'intérieur de chaque bloc. Le traitement statistique [7] est celui indiqué dans [2]. Les calculs se font à l'aide du calculateur électronique CDC 160 A du Laboratoire de Physique nucléaire du Collège de France.

Résultats. — Ils sont donnés dans l'ordre chronologique de nos essais.

1° *Sous TFP, les animaux restent longtemps sensibles à LH.* — Ayant reçu TFP à partir du jour 30, des rattes sont essayées le jour 40.

De 79,8 ± 5,8 chez les témoins-NaCl, l'AAO baisse à 35 ± 1,7 avec 0,8 μg de LH et à 13 ± 2,3 avec 3,2 μg. Mais des animaux, plus jeunes d'une semaine et ayant reçu la préparation PMS et HCG standard sans TFP ont respectivement 91 ± 13, 68,6 ± 4,5, 46 ± 3,3. On remarque l'étonnante chute de l'AAO chez les bêtes traitées à la TFP.

2° *En 4 jours, la TFP sensibilise aux faibles doses de LH.* — On passe à un traitement plus court, moins éprouvant pour les rattes. A l'âge de 33 jours, on essaie des animaux de même envoi, les uns ayant reçu TFP depuis 4 jours, les autres pas. Pour TFP, avec NaCl, 0,2, 0,8 et 3,2 μg de LH, on a les chiffres de 87,1 ± 3,7, 67,9 ± 3,2, 51,7 ± 7, 25 ± 1,7. Pour les non traités, NaCl, 0,8 et 3,2 μg de LH ont donné respectivement 66 ± 4,1, 55,8 ± 4,3 et 34,9 ± 2,9. La TFP rend dosable 0,2 μg de LH.

3° *Durée optimale du traitement par TFP.* — Sur un même envoi d'animaux, on essaie des traitements de 1,5, 2,5 et 4,5 jours. Le second donne le taux d'AAO le plus élevé chez les témoins-NaCl. Les deux derniers permettent seuls une réponse significative avec 0,2 μg de LH. Dans la suite, on choisit un traitement de 3,5 jours, supposé concilier un taux de départ d'AAO élevé et une bonne sensibilité aux petites doses.

4° *Confrontation des deux méthodes, avec et sans TFP.* — On essaie LH à sept doses (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,2; 1,8; 2,4 μg). Il y a, par traitement, cinq animaux de qualité très médiocre. Sans TFP les témoins-NaCl sont à 79,7 ± 12,7; les traités vont de 88,8 à 52,7; aucune différence n'est significative. Avec TFP les témoins-NaCl sont à 104,6 ± 6; pour 0,2 μg l'AAO baisse significativement à 83,2 ± 5,3; pour les doses plus fortes la baisse s'accentue, toujours significative, mais irrégulière. Recommencée, la même expérience donne des résultats comparables : forte élévation des témoins-NaCl sous TFP (110 ± 7) par rapport aux témoins sans TFP (78,9 ± 6,4); avec TFP tous les traitements abaissent significativement l'AAO, sans TFP ici seuls les deux plus forts le font.

5° *La droite de régression de LH après emploi de TFP.* — Soupçonnant que, dans l'essai précédent, la mauvaise régression tenait à l'hétérogénéité des animaux, nous avons refait l'expérience en doublant le nombre de rattes pour chaque traitement (10 rattes par point). La régression linéaire est alors bonne de 0,2 à 2,4 μg de LH (tableau I, exp. AL 34); 0,1 μg abaisse significativement l'AAO, mais n'est pas sur la droite. Par contre, en considérant chaque traitement de 10 comme constitué par deux sous-groupes de 5 (ce dont il a été tenu compte dans la casualisation), la régression est de nouveau mauvaise pour chaque sous-groupe casualisé. Dans un autre essai (tableau I, exp. AL 42), nous avons éprouvé la régression linéaire pour des doses de LH plus élevées, encore avec 10 bêtes par traitement. L'alignement est correct, la pente identique. L'AAO-témoin beaucoup plus élevé (AL 42 : 149,5; AL 34 : 101,8) peut tenir à quelques variantes expéri-

mentales (AL 42 : rattes plus âgées d'un jour, PMS injectée le matin et non le soir). Il semble que chez l'animal traité à la TFP, LH soit dosable entre 0,2 et 4,2 μg.

6° *Spécificité du dosage après TFP.* — L'injection intraveineuse de 5 mg de sérumalbumine de bœuf dans 0,5 ml de NaCl n'a aucun effet dépléteur sur l'AAO. A la dose unique de 1 U. I. par voie veineuse, l'arginine-vasopressine (⁷) entraîne une chute significative de 150, 4 ± 8,3 à 118,2 ± 7,4 (et chez les bêtes sans TFP, de 147,7 ± 5,7 à 114,3 ± 5). Le dextran, à la dose de 30 mg dans 0,5 ml de NaCl par voie veineuse, produit un choc histaminique. Il fait alors baisser l'AAO de 132 à 119 avec TFP et de 120 à 103 sans TFP, chute significative comme le montre une comparaison orthogonale. L'utilisation de la TFP ne semble pas conférer à la méthode de Parlow une plus grande spécificité.

7° Depuis 6 mois que nous employons la TFP, *tous nos dosages sont devenus utilisables.* Nous dosons surtout des contenus hypophysaires avec des groupes de 6-8 animaux; la pente de la droite est la même qu'avec la LH; à l'âge de 33-34 jours, le contenu hypophysaire en LH est de 6-8 μg; celui d'une adulte castrée depuis 3 mois est de 65 μg; 0,5 ml de plasma de mâle castré depuis 5 mois déprime significativement l'AAO.

COMMENTAIRE. — L'usage de la TFP nous a semblé améliorer la méthode de Parlow. Sans doute le tranquillisant rend-il plus stable et plus homogène le matériel animal en même temps qu'il augmente la sensibilité ovarienne. Cela pourrait expliquer une certaine réduction des erreurs-types, l'élévation du taux de l'AAO chez les témoins-NaCl, l'augmentation de la pente de la droite de régression pour LH. A vrai dire, nous ignorons de quelle façon agit la TFP, mais nous constatons qu'elle rend dosable 0,2 μg de LH, sépare nettement les valeurs de l'AAO des témoins de celles des traités et permet une bonne reproductibilité des essais. Or c'est ce manque de fidélité du test de Parlow qui nous avait auparavant causé de gros déboires, sans doute en raison de notre matériel animal très médiocre. Il serait intéressant de savoir si ceux qui disposent d'animaux de bonne qualité tireront eux aussi quelque profit de l'emploi de la TFP.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(¹) A. F. PARLOW, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 402.
(²) M. A. NOVELLA, J. J. ALLOITEAU et P. ASCHHEIM, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1553.
(³) N. B. SCHWARTZ et I. ROTHCHILD, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 116, 1964, p. 107.
(⁴) I. E. LAWTON et N. B. SCHWARTZ, *Endocrinology*, 76, 1965, p. 276.
(⁵) PMS et HCG, organon; TFP, trifluopérazine ou terfluzine, théraplix, Paris; LH-NIH-S 3, don de Endocrinology Study Section, NIH, Bethesda, Md.; arginine-8-vasopressine, don de Sandoz, Bâle.
(⁶) R. L. MINDLIN et A. M. BUTLER, *J. Biol. Chem.*, 122, 1937, p. 673.
(⁷) Effectué par M. G. Vassent, qui nous a favorisés de son concours.

(*Laboratoire de Morphologie et Endocrinologie, Collège de France, 11, rue Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Comparaison de propriétés immunologiques de la somatotrophine et de la prolactine humaines.* Note (*) de MM. **Jean-Lambert Pasteels, Henri Brauman** et Mme **Jacqueline Brauman**, présentée par M. Robert Courrier.

Il existe une réaction immunologique croisée très discrète entre l'hormone de croissance humaine (Raben, nº 11) et la préparation de prolactine obtenue à partir d'hypophyses fœtales en culture de tissus. Trop faible pour être perçue par les tests d'immunodiffusion, cette réaction est décelée par la réaction de déviation du complément. Elle s'explique vraisemblablement par la persistance d'une faible sécrétion d'hormone de croissance dans les milieux de culture. Toutefois, contrairement aux sérums antiprolactine, le sérum antisomatotrophine ne neutralise pas l'activité lactogénique des cultures d'hypophyse ou du sérum de femmes en lactation.

Nous avons démontré précédemment que l'hypophyse humaine, cultivée *in vitro* et donc soustraite au frein hypothalamique, sécrétait des quantités importantes d'hormone lactogénique (1). Nous en avons conclu qu'il s'agissait d'une prolactine distincte de l'hormone de croissance. En effet, l'activité lactogénique (mesurée sur le jabot de pigeon) augmente au fur et à mesure que la culture se prolonge, tandis que la libération de somatotrophine (dosée par une méthode immunologique) décroît rapidement [(2), (3), (4)]. En immunisant des lapins contre la sécrétion de l'hypophyse en culture, nous avons pu obtenir des sérums qui neutralisent non seulement la stimulation du jabot de pigeon provoquée par la prolactine sécrétée *in vitro*, mais également l'activité lactogénique décelable dans le sérum de femmes en lactation (5).

D'autre part, plusieurs auteurs [(6), (7), (8)] ont découvert dans le placenta humain une hormone qu'ils appellent « somatotrophin-prolactin ». Cette substance, qui possède des activités lactogénique et somatotrope, est différente, au point de vue immunologique, de l'hormone de croissance hypophysaire. Cependant, elle manifeste à l'égard de cette dernière des réactions croisées d'identité partielle.

Nous avons entrepris le présent travail pour comparer les propriétés de l'immunsérum obtenu précédemment contre la prolactine sécrétée par l'hypophyse *in vitro*, à celles du sérum de lapins immunisés contre la somatotrophine humaine (préparation nº 11 de Raben). Trois techniques différentes ont été utilisées simultanément dans ce but : les tests d'immunodiffusion, la réaction de déviation du complément (9), et des épreuves de neutralisation de l'activité biologique, soit de la prolactine sécrétée par l'hypophyse en culture, soit de l'hormone lactogénique présente dans le sérum de femmes en lactation.

a. Tests d'immunodiffusion. — Sur plaques d'Ouchterlony, nous avons placé vis-à-vis l'un de l'autre 6 μg d'hormone de croissance de Raben dans 0,1 ml de NaCl 9 ‰, l'immunsérum dirigé contre cette hormone,

l'immunsérum antiprolactine préparé en injectant à des lapins la sécrétion d'hypophyses humaines *in vitro* [5], et enfin, la sécrétion d'hypophyses fœtales humaines en culture de tissus. Cette dernière est représentée par les milieux de culture (non dilués) ayant séjourné au contact des explants antéhypophysaires pendant 3 ou 4 jours, quatre mois et demi au moins après la mise en culture.

Par cette méthode, nous avons constaté l'apparition d'une ligne de précipitation très nette entre la somatotrophine de Raben et l'immunsérum dirigé contre cette préparation, tandis que le sérum antiprolactine ne manifeste aucune réaction décelable vis-à-vis de l'hormone de croissance. En outre, le sérum antiprolactine provoque l'apparition d'une ligne de précipitation évidente en regard de la sécrétion des cultures d'hypophyse, mais ne montre pas de réaction avec l'hormone de croissance.

b. Réaction de déviation du complément. — Cette technique a déjà été proposée pour doser la somatotrophine [9]. Elle est beaucoup plus sensible que les tests d'immunodiffusion. Elle confirme certes l'intense réaction de la somatotrophine de Raben avec le sérum antihormone de croissance et, d'autre part, la réaction de la sécrétion de l'hypophyse *in vitro* avec le sérum des lapins immunisés contre elle. Mais, en outre, nous observons cette fois une réaction croisée, faible mais incontestable. Les milieux de culture réagissent avec le sérum antisomatotrophine. Tout se passe comme si 1 mg d'hypophyse fœtale sécrétait encore, en trois jours et après 4 mois et demi de culture, $2,14 \pm 0,11$ µg d'hormone de croissance (4 mesures). Pendant le même délai, après 5 mois et demi de culture, elle en sécrèterait $2,48 \pm 0,23$ µg (3 mesures). De même, le sérum antiprolactine réagit faiblement avec la somatotrophine de Raben.

c. Épreuve de neutralisation de l'activité biologique. — Le détail du procédé utilisé a été décrit précédemment [5]. Un échantillon de milieu de culture d'hypophyse, contenant la prolactine sécrétée *in vitro*, a été réparti en deux fractions égales. L'une d'entre elles a été traitée par 2,2 ml du sérum antisomatotrophine. L'autre sert de témoin. Les deux fractions ont été maintenues 30 mn à 37°, puis 4 h à + 4°. Puis l'activité lactogénique des deux lots a été extraite par le procédé de Simkin [10] modifié par l'un de nous [5], et mesurée sur le jabot de six pigeons. Sans neutralisation, la réponse du jabot est de $31,83 \pm 1,08$ mm. Après traitement par le sérum antisomatotrophine, elle reste sensiblement identique : $31,5 \pm 0,99$ mm. La même épreuve a été réalisée à partir de 40 ml de sérum sanguin recueilli chez 25 femmes, entre le 2e et le 4e jours qui suivent la montée laiteuse du post-partum. Sans traitement par le sérum antisomatotrophine, chez six pigeons, la réponse du jabot était de $26,33 \pm 0,80$ mm. Après traitement par le sérum, elle mesure $27,0 \pm 1,24$ mm. Contrairement au sérum antiprolactine [5], le sérum antisomatotrophine n'inhibe donc

l'activité lactogénique, ni des cultures d'hypophyse, ni du sérum de femmes en lactation.

Discussion. — Il existe une discrète réaction croisée entre la somatotrophine de Raben et la sécrétion de l'hypophyse *in vitro*. Cette réaction est trop faible pour être perçue par les épreuves d'immunodiffusion et de neutralisation, mais elle est décelée par la réaction de fixation du complément. Trois hypothèses pourraient expliquer cette réaction croisée. Soit que la préparation n° 11 de Raben contienne une trace de prolactine. Soit qu'il existe réellement une faible réaction immunologique croisée entre la prolactine hypophysaire humaine et la somatotrophine. Soit enfin que l'hypophyse, en culture de tissus depuis plusieurs mois, continue à sécréter un peu d'hormone de croissance, de manière autonome. La présence de quelques cellules α (somatotropes) encore bien identifiables, dans ces cultures prolongées, renforce singulièrement cette dernière hypothèse. Elle concorde avec ce qui a été décrit dans des greffons hypophysaires chez le Rat [11]. Toutefois, l'ensemble des présents résultats permet d'affirmer avec certitude que l'hormone de croissance et la prolactine hypophysaire humaines sont deux substances bénéficiant de propriétés immunologiques différentes : le sérum antiprolactine que nous avons décrit précédemment manifeste une activité antisomatotrope très faible, et cependant il neutralise la prolactine de nos cultures, ou du sérum de femmes en post-partum. Par contre, un sérum antisomatotrope puissant ne neutralise pas l'activité biologique de la prolactine.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) J. L. PASTEELS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4083.
(2) J. L. PASTEELS, H. BRAUMAN et J. BRAUMAN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2031.
(3) H. BRAUMAN, J. BRAUMAN et J. L. PASTEELS, *Nature*, 202, 1964, p. 1116.
(4) J. L. PASTEELS, *Arch. Biol.*, 74, 1963, p. 439.
(5) J. L. PASTEELS, C. ROBYN et P. O. HUBINONT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4381.
(6) J. B. JOSIMOVITCH et J. A. MC LAREN, *Endocrinology*, 71, 1962, p. 209.
(7) J. B. JOSIMOVITCH, B. L. ATWOOD et D. A. GOSS, *Endocrinology*, 73, 1963, p. 410.
(8) S. L. KAPLAN et M. M. GRUMBACH, *J. Clin. Endocr.*, 24, 1964, p. 80.
(9) H. BRAUMAN et J. BRAUMAN, *Rev. Fr. Ét. Clin. Biol.*, 8, 1963, p. 828.
(10) B. SIMKIN et D. GOODART, *J. Clin. Endocr.*, 20, 1960, p. 1095.
(11) R. COURRIER, A. COLONGE, M. HERLANT et J. L. PASTEELS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 645.

(*Laboratoires d'Histologie et d'Hygiène, Université de Bruxelles, Laboratoire de Médecine expérimentale, Fondation Médicale Reine Élisabeth,* 97, *rue aux Laines, Bruxelles* et 1, *avenue J.-Crocq, Bruxelles, Belgique.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence de l'ablation des ganglions cérébroïdes sur la régénération postérieure chez le Lombricien* Allolobophora chlorotica *Sav. Relations avec la diapause.* Note (*) de M. **James Maissiat**, présentée par M. Louis Gallien.

L'ablation des ganglions cérébroïdes a une action favorisante très nette sur la régénération postérieure. Cette influence est plus sensible encore, si l'on ajoute au facteur précédent, la dessiccation lente du milieu. D'autre part, elle croît suivant un gradient antéro postérieur. Dans un nombre assez réduit de cas il est possible d'observer la régénération postérieure chez les animaux maintenus dans des milieux d'élevage constamment humidifiés.

Dans mes recherches expérimentales, je me suis d'abord proposé de rechercher chez *Allolobophora chlorotica* l'influence que pouvait avoir l'ablation des ganglions cérébroïdes sur un Lombricien, non étudié à ce point de vue jusqu'ici.

Hübl ([1]) a montré, chez *Allolobophora f. longa* et *Eisenia fœtida* que la régénération postérieure était sous la dépendance des ganglions cérébroïdes. Saussey ([2]) aboutit à des conclusions semblables pour *Allolobophora icterica.* D'autre part, Gallissian ([3]), sur *Eophila dollfusi*, par ablation des ganglions cérébroïdes, déclenche une diapause caractéristique, s'accompagnant dans plus de la moitié des cas, de l'apparition du pouvoir régénérateur caudal. Enfin, d'après Juberthie ([4]), lorsque l'amputation est pratiquée près de l'extrémité postérieure chez *Eisenia fœtida*, la présence du cerveau et de la masse infracœsophagienne est indispensable à la formation d'un régénérat postérieur.

Mes expériences ont porté sur 600 vers décérébrés répartis en deux catégories de 300 individus chacune. Ceux de la première étaient en « phase clitellaire », ceux de la seconde en « phase préclitellaire » ([5]). L'ablation des ganglions cérébroïdes a été réalisée par l'ouverture d'un volet dorsal dans l'intersegment 2-3 après anesthésie de 10 mn dans l'eau chloroformée à 0,8 ‰. L'amputation de l'extrémité postérieure a été faite en même temps à trois niveaux différents, ce qui amène la répartition des animaux dans chaque catégorie, en trois séries de 100 vers chacune : amputation en arrière du clitellum (série 1); à la moitié du corps (série 2), au tiers postérieur (série 3). Après un séjour de 24 h à 10° pour réduire l'activité et faciliter la cicatrisation, les animaux ont été replacés à la température du laboratoire. Chaque série a été subdivisée en deux lots de 50 animaux, les milieux d'élevage du premier étant maintenus constamment humides, ceux du second étant au contraire abandonnés à une dessiccation lente et ménagée. Des témoins au nombre de 120 en « phase clitellaire » et 300 en « phase préclitellaire », non décérébrés mais amputés, ont été répartis de la même façon que les vers opérés. Tous les individus

ont été examinés du point de vue de l'évolution des zones amputées aux 3e, 6e, 10e, puis de 5 jours en 5 jours jusqu'au 45e.

Ceci a permis d'enregistrer des différences notables suivant les cas : tout d'abord en ce qui concerne la première catégorie, les pourcentages d'animaux présentant une régénération de l'extrémité postérieure ont été les suivants :

a. Opérés :

	Série 1.	Série 2.	Série 3.
Lot 1 (milieu humide)...........	25	50	71,4
Lot 2 (milieu desséché)..........	28	80	83,6

b. Témoins :

	Série 1.	Série 2.	Série 3.
Lot 1 (milieu humide)...........	0	0	0
Lot 2 (milieu desséché)..........	100	98	87,5

Ces résultats montrent pour les vers de cette catégorie qui se trouvaient en phase clitellaire, que la suppression des ganglions cérébroïdes favorise très nettement la régénération postérieure. De plus, l'influence combinée de la décérébration et de la dessiccation progressive du milieu a une action favorisante plus marquée.

Pour les animaux de la deuxième catégorie, vers en « phase préclitellaire », les résultats expérimentaux ont été les suivants :

a. Opérés :

	Série 1.	Série 2.	Série 3.
Lot 1 (milieu humide)...........	25	60,8	79,3
Lot 2 (milieu desséché)..........	31,5	80	80,7

b. Témoins :

	Série 1.	Série 2.	Série 3.
Lot 1 (milieu humide)...........	22,2	0	16,2
Lot 2 (milieu desséché)..........	100	100	100

Il résulte de la comparaison avec les tableaux précédents que la régénération postérieure se fait sensiblement avec les mêmes pourcentages, qu'elle est favorisée par la suppression des ganglions cérébroïdes et renforcée, d'une manière encore plus nette par l'action combinée de la décérébration et de la dessiccation du milieu. Il est à noter qu'elle n'est jamais aussi importante que chez les vers passant par le stade de diapause.

Je me suis également intéressé au problème des relations facteurs externes-diapause-régénération. Saussey ([6]) a décrit chez *Allolobophora icterica* des particularités de la diapause, parmi lesquelles se situe, pour une fraction des vers amputés, la possibilité de régénération en dehors de la « période d'enroulement et d'humidité ». Dans mes recherches, j'ai observé un phénomène analogue pour l'espèce étudiée. Dans un faible pourcentage de cas, d'ailleurs variable selon le niveau d'amputation (22,2 % dans la série 1, 16 % dans la série 3 et aucun dans la série 2),

j'ai constaté l'existence d'amorces de régénérats postérieurs à différents stades d'évolution. Ainsi la double potentialité régénératrice reconnue chez *Allolobophora icterica* ne paraît pas être l'apanage de cette espèce, mais existerait également chez *Allolobophora chlorotica*, en appelant les mêmes réserves, concernant à la fois la rareté du phénomène et l'évolution du régénérat. D'autre part, ces observations parallèles tendraient à montrer une certaine labilité dans les relations diapause-régénération chez certaines espèces du genre *Allolobophora*. On pourrait reconnaître plusieurs étapes dans une évolution qui aurait conduit à l'acquisition d'une diapause conditionnant de manière rigoureuse la régénération caudale.

En conclusion, mes expériences montrent une intervention certaine des ganglions cérébroïdes dans la régénération postérieure. Leur ablation favorise cette dernière; il semble en découler que dans les conditions naturelles ces ganglions doivent avoir une action inhibitrice. D'autre part, l'influence favorisante de la suppression expérimentale étant insuffisante pour permettre une régénération de tous les individus on est conduit à supposer chez certains d'entre eux la nécessité d'une autre intervention pour empêcher celle-ci de se réaliser. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour cela; des recherches sont en cours pour essayer de préciser le ou les facteurs en cause.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) HUBL, *Arch. Entw.*, 149, 1956, p. 73-87.
(2) SAUSSEY, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1363.
(3) GALLISSIAN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1158-1159.
(4) JUBERTHIE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5383.
(5) MICHON, *Thèse*, Poitiers, 1954.
(6) SAUSSEY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3119.

(*Laboratoire de Zoologie et Biologie animale de la Faculté des Sciences de Poitiers, Vienne.*)

BIOLOGIE. — *Observations sur l'accouplement chez l'Isopode terrestre* Helleria brevicornis *Ebner*. Note (*) de Mme **Françoise Mead**, transmise par M. Albert Vandel.

L'accouplement d'*Helleria brevicornis* est décrit en comparaison avec celui d'autres Isopodes terrestres (*Porcellio*), compte tenu des différences anatomiques entre les deux genres. Le moment exact de l'accouplement est précisé.

L'accouplement des Isopodes terrestres n'a été observé et décrit jusqu'ici que dans le genre *Porcellio* : *P. scaber* (Schöbl, 1880) [1], *P. dilatatus* (Legrand, 1958) [2], *P. lævis* (Patané, 1959) [3]. Legrand et Patané ont montré que le mâle effectue successivement deux copulations qui sont unilatérales à tous égards : au cours de chacune d'elles, un seul conduit génital femelle est ensemencé, et par un seul des gonopodes du mâle; cette fécondation est croisée (gonopode droit dans l'orifice femelle gauche, par exemple). Je peux maintenant comparer à l'accouplement de ces deux *Porcellionidæ* celui d'un autre Isopode terrestre appartenant à la famille des *Tylidæ* : *Helleria brevicornis* Ebner. J'avais découvert dans cette espèce une chevauchée nuptiale de longue durée, au cours de laquelle s'effectuent la mue parturielle de la femelle ainsi que l'accouplement; celui-ci me paraissait se situer dans l'intervalle (de 36 à 48 h) qui sépare la mue postérieure de la mue antérieure (F. Mead, 1964) [4]. J'ai pu récemment observer le déroulement du comportement sexuel de cet Isopode et préciser le moment où se situe la copulation par rapport aux deux phases de la mue parturielle.

Moment de l'accouplement par rapport aux phases de la mue. — J'ai réalisé deux types d'expériences sur des couples en chevauchée.

1° Je sépare les partenaires à des moments variables après la mue postérieure de la femelle. En déterminant ensuite si la femelle est fécondée ou non (soit par dissection immédiate, soit par l'observation ultérieure de sa gravidité), j'ai pu situer le moment de l'accouplement *entre la 7e et la 15e heure après la mue postérieure.*

2° Après avoir séparé le mâle et la femelle dès avant la mue postérieure, je les réunis à un moment déterminé, plus de 15 h après cette mue. J'ai pu alors constater que l'accouplement peut avoir lieu *plus de* 15 h *après la mue postérieure*; il peut même se produire *après la mue antérieure de la femelle,* dans les 48 h qui suivent cette mue. Ensuite survient la ponte.

L'accouplement est donc possible, au total, pendant une période qui commence 7 h après la mue postérieure, et s'achève 2 jours après la mue antérieure. Toutefois, il ne se produit jamais au moment de la mue antérieure; et dans le cas le plus fréquent (partenaires réunis depuis longtemps) il se situe 7 à 15 h après la mue postérieure.

Forme de l'accouplement. — L'observation détaillée de l'accouplement a pu être réalisée grâce à la technique indiquée plus haut (2°) : séparation des partenaires avant la mue postérieure de la femelle, puis réunion à un moment déterminé après cette mue. On obtient la reprise de la chevauchée aussitôt après le rapprochement du mâle et de la femelle, dans la très grande majorité des cas. Il arrive que la chevauchée soit peu durable; lorsqu'elle persiste, on observe dans les 3/4 des cas la copulation dans un délai de 5 à 60 mn.

Au début de la chevauchée nuptiale, le mâle occupait sur le dos de la femelle des positions variées (F. Mead, 1964). Juste avant la copulation, le mâle se place parallèlement à sa partenaire et dans le même sens qu'elle; puis il glisse sur l'un des côtés de celle-ci, le côté gauche par exemple. Il tient solidement la région antérieure de la femelle avec ses deux premières paires de pattes, tandis que les autres pattes (du côté droit) frottent légèrement les tergites de la femelle. L'examen de la face ventrale montre que les pattes gauches du mâle, à l'exception des deux premières, viennent recouvrir l'ensemble des pattes de la femelle, qui sont alors immobiles et repliées ventralement. Le mâle n'a pas de point d'appui sur le sol; la femelle, dont le côté gauche est légèrement soulevé, prend appui sur le sol par le bord droit de ses tergites.

Dès que le mâle est passé sur le côté de la femelle, ses endopodites 2 présentent un mouvement de balancement: alternativement le mâle les érige en direction de l'orifice génital gauche de la femelle, puis les rabat contre sa propre face ventrale. Dans ce mouvement, les endopodites 2 restent unis, accolés sur toute leur longueur. Ce balancement peut durer 1 à 3 mn; pendant ce temps, le mâle continue à frotter les tergites de la femelle. Si, après ces stimulations, la femelle n'est pas bien étendue, ou si elle présente des réactions de fuite, le frottement s'interrompt et la chevauchée reprend sans copulation immédiate. Si, au contraire, la femelle s'immobilise et reste bien étendue, le mâle montre des contractions rythmiques de sa partie postérieure; la pointe formée par l'union de ses endopodites 2 atteint l'orifice génital gauche de la femelle. Puis le couple s'immobilise avec une attitude caractéristique : le mâle présente une cambrure dorsale, dont la concavité est surtout marquée au niveau du 7e péréionite. Il arrive que le mâle frotte, d'un mouvement lent, avec une de ses pattes postérieures, les tergites de la femelle. Les contractions de sa région postérieure peuvent également se prolonger un peu. Les endopodites 2 montrent alors un mouvement de glissement réciproque, qui doit faciliter l'écoulement du sperme. La fécondation du premier orifice génital de la femelle (l'orifice gauche dans la description ci-dessus) s'achève au bout de 5 à 7 mn. Alors le mâle revient très lentement sur le dos de la femelle, puis glisse sur le côté opposé, où il effectue les mêmes manœuvres, aboutissant à la fécondation du deuxième orifice génital.

Variation et déterminisme. — Bien entendu, l'accouplement, qui commençait dans la description ci-dessus par le côté gauche, peut commencer aussi bien par le côté droit. La position du couple par rapport au sol présente une grande variabilité, la femelle basculant sur le côté, et parfois même sur le dos. Cependant la position relative des partenaires reste assez constante.

Après l'accouplement la chevauchée reprend; elle cessera quelques heures avant la ponte des œufs dans le marsupium. La chevauchée peut donc se poursuivre plusieurs jours après la copulation. L'intervention de celle-ci n'a pas rendu inefficaces les mécanismes qui président au comportement de chevauchée.

Quels sont les stimulus déclencheurs des différentes phases de l'accouplement ? Les antennes du mâle, qui interviennent activement dans la reconnaissance de la femelle au cours de la chevauchée, ne paraissent pas jouer de rôle particulier pendant la copulation; à aucun moment, en effet, on ne les voit entrer en contact avec le corps de la femelle. Il est difficile de préciser comment la femelle déclenche le passage de la chevauchée à la copulation, ou même si elle intervient activement à ce moment. Par contre, au cours de l'accouplement on assiste à un échange de stimulus entre les partenaires : la femelle réagit aux frottements du mâle par une extension du corps. Le maintien de cette extension ainsi que l'immobilité même de la femelle semblent nécessaires pour qu'apparaissent les contractions du mâle, et que se réalise l'acte copulatoire proprement dit.

Étude comparative. — Il est intéressant de comparer ces observations nouvelles faites sur *Helleria* avec ce qu'on sait déjà de l'accouplement d'autres Isopodes terrestres. Il y a bien chez *Helleria*, comme chez *Porcellio*, deux copulations unilatérales successives, au cours de chacune desquelles un seul conduit génital de la femelle est ensemencé. Mais les endopodites 1 (qui au cours de la fécondation chez les *Porcellio* sont écartés au maximum et guident dans leur gouttière spermatique le mouvement de va-et-vient des endopodites 2 sont absents chez *Helleria*, et *ce sont les endopodites* 2 *seuls qui interviennent, tous les deux ensemble, dans la fécondation de chaque orifice génital.*

D'après les observations de Legrand (1958) sur *P. dilatatus* et celles de Patané (1959) sur *P. lævis*, la copulation dans ces deux espèces s'effectue de façon croisée. Il y a, lors de la fécondation de l'orifice génital *gauche* de la femelle, usage de l'endopodite 2 *droit* du mâle; et c'est l'endopodite 2 *gauche* qui pénètre dans l'orifice génital *droit* de la femelle. La différence entre les deux espèces réside dans la position des partenaires : pour féconder l'orifice gauche de la femelle, le mâle de l'une des espèces (*P. lævis*) glisse son pléon sous le côté gauche du pléon de la femelle, tandis que le mâle de l'autre espèce (*P. dilatatus*) le glisse sous le côté droit du pléon de sa partenaire.

Chez *Helleria* — comme nous l'avons vu plus haut — le mâle passe sur l'un des côtés de la femelle pour féconder l'orifice génital du même côté. J'ai sacrifié une femelle juste après la première manœuvre copulatoire du mâle alors placé du *côté gauche* de sa partenaire : des coupes histologiques ont montré de nombreux spermatozoïdes dans l'*oviducte gauche* de la femelle, et dans celui-là seulement.

La position prise par le mâle d'*Helleria* au cours de chaque copulation unilatérale se rapproche donc de celle décrite chez *P. lævis* par Patané : le mâle se place sur le côté gauche de la femelle pour ensemencer l'orifice génital gauche.

Les genres *Porcellio* et *Helleria* appartiennent à des lignées très différentes. C'est seulement quand les modalités de l'accouplement seront connues dans un nombre plus grand d'Isopodes terrestres — et marins — qu'une comparaison plus étendue permettra de bien comprendre l'évolution du comportement sexuel dans cet ordre de Crustacés.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) J. Schöbl, *Archiv Mikrosk. Anat.*, 17, 1880, p. 125-140.
(2) J. Legrand, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3120.
(3) L. Patané, *Boll. Accad. Gioenia*, 5, 1959, p. 113-132.
(4) F. Mead, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5268.

(*Institut de Neurophysiologie et Psychophysiologie, Psychophysiologie comparée, 31, chemin Joseph-Aiguier, Marseille, 9e, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur deux hétérosides nouveaux, le fortunéaroside isolé du* Fortunearia sinensis *Rehd. et Wils.* (*Hamamélidacées*) *et le primulinoside isolé du* Jasminum primulinum *Hemsl.* (*Oléacées*). Note (*) de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. René Souèges.

Le présent travail décrit deux hétérosides nouveaux, tributaires de l'émulsine : 1° le fortunéaroside dont l'aglycone cristallisé $C_9H_{10}O_4$ présente deux OH phénoliques, un OCH_3, un CH_3 et peut-être un CO; 2° le primulinoside, très facilement hydrolysable par les acides, dont l'aglycone amorphe et lévogyre semble être une molécule assez complexe.

Fortunéaroside. — Le genre *Fortunearia* ne comprend qu'une seule espèce, *F. sinensis*, arbuste originaire du Hupeh (Chine), sans intérêt décoratif et rare dans les collections ([1]). Lors de premières recherches sur les Hamamélidacées, j'ai signalé la présence d'un hétéroside chez le *Fortunearia* ([2]). Ce composé pour lequel je propose le nom de fortunéaroside est examiné ci-dessous.

Extraction. — Les feuilles sèches sont broyées et épuisées par l'acétone (Soxhlet). L'extrait acétonique repris par l'eau bouillante est soumis à la défécation par le sous-acétate de plomb; le précipité plombique adsorbe une quantité non négligeable d'hétéroside qui est récupérée par un traitement à l'eau bouillante. Après élimination de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, le filtrat est concentré sous pression réduite à faible volume; celui-ci ne tarde pas à se prendre en une masse plus ou moins compacte de longues et fines aiguilles; les eaux mères concentrées en fournissent encore. On peut aussi traiter l'extrait déféqué par l'acétate d'éthyle hydraté. Le fortunéaroside brut obtenu est déjà très propre. Rendements de 1,8 à 3,2 pour 100 g sec (12 extractions effectuées de 1959 à 1964). Les teneurs semblent plus faibles au cours des étés les moins chauds. Variations peu importantes pendant une même saison : mai, 2,4 %; juillet, 2,6; début octobre, 3,1; fin octobre, 2,4 (feuilles tout à fait jaunes récoltées après leur chute). Les écorces de rameaux et les fruits verts n'ont pas fourni cet hétéroside. La purification du fortunéaroside brut est effectuée dans 12 à 15 fois son poids d'eau ou d'alcool à 95° bouillant (Rdt 75 %); la cristallisation dans l'eau provoque une prise en masse de fines aiguilles.

Propriétés. — Longues aiguilles incolores, inodores, de saveur amère, anhydres. A 18-20°, 100 ml d'eau en dissolvent 0,235 g et 100 ml d'alcool à 95° 0,733 g; insolubles dans l'éther et le chloroforme. F_{inst} 204°; $[\alpha]_D$ — 45° (pyridine). Faible coloration jaune-verdâtre avec H_2SO_4, rouge orangé avec HNO_3 fumant, rien avec NaOH (qui les dissout). Coloration rouge intense avec $FeCl_3$. Pas d'acidité au bicarbonate de sodium, légère acidité à la phénolphtaléine. Coloration brune avec $KMnO_4$, pas d'absorption sensible de brome à froid. Pas de pouvoir réducteur sur la liqueur de Fehling. Présence de méthoxyle : OCH_3, 9,1 %, d'où le poids

moléculaire voisin de 340. Composition centésimale conforme à la formule $C_{15}H_{20}O_9$. Spectre infrarouge présentant des bandes à 1625 et 1580 cm^{-1} (CO conjugué ?) [3].

L'hydrolyse acide (solution à 2 %, H_2SO_4 à 3,5 %) est achevée en 1 h au bain-marie bouillant. Dès l'ébullition, l'hétéroside se dissout. Par refroidissement, l'aglycone cristallise en longues aiguilles : il est recueilli par agitations à l'éther. La liqueur aqueuse renferme le sucre qui a été identifié au glucose par son osazone; en outre, le pouvoir réducteur et l'activité optique de cette liqueur correspondent au pouvoir rotatoire du glucose. Le fortunéaroside fournit environ 53 % de son poids d'aglycone et 52 % de glucose. Sous l'action de l'émulsine, cet hétéroside se dissout lentement et l'hydrolyse achevée au bout d'une semaine fournit les mêmes produits de dédoublement.

Aglycone. — Purifié par cristallisation dans 100 fois son poids d'eau bouillante (Rdt 80 %), éventuellement par sublimation. Fines aiguilles (eau) ou prismes (éther), blanc jaunâtre, de saveur spéciale non amère, subissant déjà une légère sublimation par chauffage à 100° dans le vide, solubles dans les alcalis dilués, l'alcool, l'éther, le benzène, insolubles dans l'eau froide et l'éther de pétrole. F_{inst} 155° (après sublimation). Pas d'activité optique. Léger entraînement par la vapeur d'eau. Faible coloration jaune avec H_2SO_4. Coloration rouge violacé intense avec $FeCl_3$, d'où présence de OH phénoliques. Non acide au bicarbonate de sodium, mais nettement acide à la phénolphtaléine. Coloration brune avec $KMnO_4$, absorption de brome à froid. Pas de pouvoir réducteur. Dosage de méthoxyle : OCH_3, 16,7 %, d'où poids moléculaire voisin de 185. Composition centésimale conforme à la formule $C_9H_{10}O_4$ (moyenne de 8 déterminations, C 57,70 %, H 5,96 %). Spectre de masse confirmant le poids moléculaire 182. Spectre infrarouge présentant des bandes à 1630 et 1585 cm^{-1} (CO conjugué ?). Spectre de résonance magnétique nucléaire montrant la présence de deux H aromatiques identiques, d'un OCH_3 et d'un CH_3 [3].

Par l'anhydride acétique et la pyridine, l'aglycone a fourni un dérivé diacétylé : prismes (alcool dilué), F 59°.

Des essais de déméthylation par HI ou HBr n'ont permis d'obtenir qu'une substance jaune amorphe, non fusible, non sublimable, ne donnant plus de coloration rouge avec $FeCl_3$, spectre infrarouge n'ayant plus qu'une seule bande à 1600 cm^{-1} (ouverture du cycle aromatique ?).

L'aglycone n'est pas saponifiable par la potasse N/2. Avec la phénylhydrazine, il a fourni une combinaison cristallisée : prismes rectangulaires (alcool à 95°), incolores, solubles dans l'éther, insolubles dans l'eau, sublimables dès 150°. F_{inst} 209° (après bi-sublimation). Pas de coloration avec H_2SO_4 ni avec $FeCl_3$. Spectre infrarouge avec bandes à 1600 et 1505 cm^{-1}, mais la bande des OH n'est plus guère apparente. La phénylhydrazine a réagi sur les deux fonctions phénoliques.

Ainsi, l'aglycone du fortunéaroside semble être un composé naturel nouveau : il possède un cycle aromatique avec deux hydroxyles phénoliques, un méthoxyle, un méthyle et probablement un carbonyle dont il reste à déterminer les positions.

Au cours de ces recherches, une faible quantité de bergénine a été isolée des feuilles de *Fortunearia*. La présence de cette isocoumarine avait déjà été signalée dans les écorces [2]. Le fortunéaroside n'a pas été rencontré chez les *Corylopsis* (appartenant à la même tribu que le *Fortunearia*), ni chez le *Sinowilsonia Henryi* Hemsl. également considéré comme plante voisine. Les feuilles de cette espèce n'ont fourni que du saccharose (avril et août).

Primulinoside. — Plusieurs hétérosides ont déjà été signalés dans le genre *Jasminum* : la jasminine (amorphe) isolée des feuilles du *J. fruticans* L. (Schlagdenhauffen et Reeb, 1906), la jasmiflorine (amorphe) des tiges vertes de *J. nudiflorum* Lindl. (J. Vintilesco, 1906), le syringoside des deux espèces précédentes (Vintilesco) et de quatre autres (V. Plouvier, 1948, 1952, 1962), le phylliroside du *J. Beesianum* Forrest et Diels (E. Steinegger et H. Jacober, 1959). Les fleurs de jasmin renferment des hétérosides dont l'hydrolyse par l'émulsine libère des aglycones qui ont leur parfum (P. Langlais et L. J. Bollinger, 1947).

Le *Jasminum primulinum* Hemsl. (*J. Mesnyi* Hance) est un arbuste originaire de l'Ouest de la Chine, à fleurs jaunes (janvier-mars), qui n'a pas encore été examiné au point de vue biochimique. J'ai pensé qu'il pouvait renfermer des hétérosides comme les autres espèces. En effet, la liqueur aqueuse de traitement de ses feuilles a un pouvoir rotatoire très lévogyre après défécation pour 100 ml = 100 g sec, en juillet et en octobre : — 46°. Sous l'action de l'émulsine, cette déviation diminue lentement avec formation de sucre réducteur (indices de réduction 80 à 110); par hydrolyse acide, la déviation devient à peu près nulle. L'hétéroside ainsi décelé a pu être isolé; je propose de le nommer primulinoside.

Extraction. — Comme pour le fortunéaroside, la méthode utilisée comprend un épuisement des feuilles sèches par l'acétone et une défécation plombique. L'extrait déféqué est traité à plusieurs reprises par l'ester acétique hydraté qui laisse cristalliser le primulinoside. Les liqueurs mères concentrées en fournissent encore beaucoup. Rendement, brut, feuilles en octobre 1,3 à 4,1 % sec, tiges vertes 0,15 %. L'extrait résiduel traité par l'alcool à 95° bouillant fournit du mannitol (Rdt 1 %). Le primulinoside est purifié par cristallisation dans six fois son poids d'alcool à 95° bouillant (Rdt 60 %).

Propriétés. — Prismes ou aiguilles incolores, inodores, de saveur très amère, perdant environ 1 % de leur poids par dessiccation à 100° dans le vide, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, insolubles dans l'éther. Fusion pas nette, lente à 160°, inst. à 180°: $[\alpha]_D$ (hydraté) — 228° (eau, 1,5 %). Coloration jaune avec H_2SO_4, pas de coloration avec NaOH,

$FeCl_3$. Pas d'acidité au bicarbonate de sodium ou à la phénolphtaléine. Coloration brune avec $KMnO_4$; absorption de brome avec apparition d'un dérivé bromé incolore, mal cristallisé, peu soluble à froid. Un gramme de primulinoside hydraté réduit la liqueur de Fehling comme 0,14 g de glucose. Pas de méthoxyle. Analyse élémentaire (anhydre) : C 56,05 %; H 7,47 %. Spectre infrarouge présentant des bandes à 1720, 1675 (deux CO ?) et à 1610 cm^{-1} (double liaison).

L'hydrolyse acide (solution à 1,5 %, H_2SO_4 à 3,5 %) est totale après 15 mn au bain-marie bouillant. Dès le début du chauffage, le liquide devient laiteux (avec fluorescence bleue dans l'ultraviolet), puis il laisse déposer l'aglycone sous forme d'un précipité blanc qui augmente après refroidissement. On peut effectuer l'hydrolyse à la température ordinaire, avec H_2SO_4 à 2 % : l'opalescence apparaît après 2 h, le précipité d'aglycone après 6 h; la réaction est achevée en moins de deux jours. Avec l'acide acétique à 3,5 % à 100°, l'opalescence apparaît après 30-40 mn. L'hydrolyse par l'émulsine à 37° (solution à 3 %) provoque une opalescence nette en moins d'un jour, puis un dépôt d'extrait blanc sur les parois; cependant, la réaction s'arrête bientôt en raison de la précipitation de l'émulsine par l'aglycone insoluble; de nouvelles additions d'émulsine lui permettent de se poursuivre. Après séparation de l'aglycone par agitations au chloroforme, le sucre formé a été identifié au glucose; il est unique (une seule tache par chromatographie sur papier). Son dosage a été effectué après élimination du chloroforme. Le primulinoside anhydre fournit environ 71 % de son poids d'aglycone et 32 % de glucose.

Aglycone. — Quelle que soit la méthode d'hydrolyse utilisée, l'aglycone est amorphe : masse vitreuse, sèche, fendillée, incolore, inodore, non amère, soluble dans l'alcool, le chloroforme, moins soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau froide, les alcalis dilués, le benzène, l'éther de pétrole. Fusion vers 120-130°, jaunissement vers 250° sans sublimation; $[\alpha]_D \neq -143°$ (alcool). Coloration jaune orangé avec H_2SO_4. Pas de coloration avec NaOH, $FeCl_3$. Pas d'acidité, même à la phénolphtaléine. Coloration brune avec $KMnO_4$, absorption de brome. Pas de pouvoir réducteur sur la liqueur de Fehling. Un essai d'acétylation n'a pas fourni de dérivé cristallisé. Spectre infrarouge montrant des bandes à 3 400 (peu de OH), 1700 (un ou deux CO), 1610 cm^{-1} (double liaison). La structure de ce composé semble assez complexe.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) Le spécimen examiné appartient aux collections de M. de Vilmorin. Son identification a été vérifiée par Rehder lors de son passage à Verrières-le-Buisson en 1938.

(2) V. Plouvier, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 599.

(3) Les spectres infrarouges ont été effectués par Mme Houelle (Faculté de Pharmacie), le spectre de masse par Mme Orley (Institut des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette), le spectre R. M. N. par M. Massicot (Muséum), les analyses élémentaires par Mlle Jarreau (Muséum).

(Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e.)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les isoflavones des Papilionacées-Génistées. Isolement du génistoside à partir de l'*Ulex nanus *Forst. et de l'*Adenocarpus complicatus *Gay et du méthyl-génistéol à partir du* Genista hispanica *L.* Note (*) de MM. **R. Raymond Paris** et **Guy Faugeras**, présentée par M. René Souèges.

Des rameaux de trois espèces de Papilionacées-Génistées, ont été isolées deux isoflavones : d'une part, un hétéroside, le génistoside, 7-glucoside du génistéol (5.7.4'-trihydroxyisoflavone) chez l'*Ulex nanus* Forst. et l'*Adenocarpus complicatus* Gay, d'autre part, une génine, le méthyl-5-génistéol chez le *Genista hispanica* I.

Poursuivant des recherches sur la chimiotaxinomie des Génistées [3], nous avons étudié la répartition des flavonoïdes dans les diverses espèces. La présence de dérivés de l'isoflavone dans cette tribu a été reconnue depuis l'isolement du génistoside du *Genista tinctoria* L., hétéroside que nous avons récemment retrouvé dans les fleurs du *Rætama retam* Webb et Berth. [2]. De plus, une génine voisine, le méthyl-génistéol, a été isolée du bois de *Cytisus Laburnum* L. [1]. Aussi nous a-t-il semblé intéressant d'entreprendre la recherche systématique des isoflavones chez les Génistées et, parallèlement, de tenter leur isolement. L'ensemble des résultats obtenus fera l'objet d'une publication ultérieure, le présent travail se rapportant à l'isolement de substances pures chez trois espèces.

1. *Isolement du génistoside à partir des rameaux de l'*Ulex nanus *Forst. et de l'*Adenocarpus complicatus *Gay.* — Les échantillons étudiés proviennent de la Corrèze; ils sont constitués, pour l'*Ulex nanus*, par 250 g de rameaux épineux récoltés en février et pour l'*Adenocarpus complicatus* de 220 g de rameaux feuillés récoltés en décembre. Les deux lots ont été traités de manière semblable.

Les plantes séchées à basse température sont projetées dans le méthanol bouillant (environ 5 fois le poids de plante) et l'ébullition maintenue pendant 1 h. Après dessiccation et pulvérisation, l'échantillon est de nouveau épuisé par le méthanol dans un appareil de Soxhlet pendant 5 h. Les deux colatures sont réunies et évaporées à sec à basse température, sous pression réduite. Le résidu est repris par l'eau bouillante (la moitié du poids initial de plante), puis, après filtration, la liqueur est lavée avec un grand volume d'éther et placée sous une couche du même solvant au réfrigérateur.

Après deux semaines, il apparaît, dans les deux extraits, un précipité jaune pâle qui est recueilli et séché (poids : pour l'*Ulex* 0,65 g, soit Rdt 0,26 %; pour l'*Adenocarpus* 0,30 g, Rdt 0,14 %). Ce produit est mis en solution dans l'alcool à 30° chaud. Le soluté après plusieurs jours laisse déposer un précipité cristallin.

Ce corps ainsi isolé se présente sous forme d'une poudre blanc crème inodore et insipide, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'éthanol

et le méthanol froids — plus soluble à chaud —, très soluble dans la pyridine. Desséché sous vide à 110° il a un point de fusion de 265-267° (instantané au bloc Maquenne), ne s'abaissant pas par mélange avec un témoin de génistoside. Ses réactions chimiques sont celles des isoflavones : coloration jaune pâle par les alcalis, jaune vif fluorescent par l'acide sulfurique concentré; en solution dans l'alcool à 60^c coloration rouge vineux par le chlorure ferrique (à 1 % dans l'alcool à 60^c) virant au rouge vif par addition de carbonate de sodium (à 10 % dans l'eau). La réaction de la cyanidine est négative. En chromatographie ascendante (révélation par la benzidine bis-diazotée : coloration orangée) le R_f est identique à celui du génistoside : 0,70 dans le mélange de Partridge, butanol-acide acétique-eau (4-1-5), 0,60 dans l'acide acétique-eau (15-85) et 0,85 dans l'acide acétique-eau (4-6). Le spectre ultraviolet de ce corps est superposable à celui du génistoside. Établi sur une solution à 1/150 000 dans l'alcool à 96^c il présente un maximum important à 262 mμ, un point d'inflexion à 330 mμ et un minimum à 230 mμ; en présence de chlorure d'aluminium à 1 % le maximum est à 274 mμ, ce décalage indiquant la présence d'un hydroxyle libre en 5; enfin avec l'acétate de sodium à saturation, aucun déplacement du maximum ne se produit.

Un essai d'hydrolyse effectué dans les conditions habituellement employées avec les hétérosides flavoniques (4 h à 100° dans l'acide sulfurique N) ayant abouti à un résultat positif mais incomplet, les substances isolées sont soumises pendant 4 h au bain-marie bouillant à l'action du mélange : acide acétique cristallisable-acide sulfurique 2 N (1-1). Après dilution dans l'eau et refroidissement, il apparaît un précipité beige de génine (Rdt 50 %) qui, recristallisé dans l'alcool à 60^c se présente sous forme d'une poudre microcristalline blanc crème de F 294-296°. Ce corps a un spectre ultraviolet superposable à celui du génistéol : dans l'alcool à 96^c (au 1/200 000) maximum à 262 mμ, point d'inflexion à 330 mμ et minimum à 230 mμ; en présence de chlorure d'aluminium maximum décalé à 274 mμ et en présence d'acétate de sodium maximum décalé à 266 mμ (hydroxyle libre en 7). Dans la liqueur d'hydrolyse qui est réductrice, il est possible de caractériser le glucose par chromatographie descendante sur papier Durieux 122 pendant 30 h avec le mélange pyridine-*n*-butanol-eau (4-6-3), comparativement à un témoin.

Les deux substances isolées respectivement de l'*Ulex nanus* et de l'*Adenocarpus complicatus* sont donc des hétérosides ayant pour génine le génistéol (trihydroxy-4'-5-7-isoflavone) et pour sucre le glucose. Le rendement en génine après hydrolyse indique la présence d'une seule molécule d'ose; l'impossibilité de déplacer la bande d'absorption en ultraviolet par l'acétate de sodium, ainsi que les difficultés d'hydrolyse montrent que cette substitution se trouve sur un hydroxyle fixé en 7. Il s'agit donc bien du 7-glucoside du génistéol ou génistoside.

2. *Isolement du méthyl-génistéol à partir des rameaux du* Genista hispanica *L.* — Un lot de 450 g de rameaux anciens, non chlorophylliens, du *Genista hispanica* L. récolté en août à Sainte-Énimie (Lozère) est stabilisé par action du méthanol bouillant dans les conditions décrites ci-dessus. Puis, après pulvérisation, la plante est épuisée par lixiviation avec du méthanol renfermant 1,50 % d'acide tartrique — l'extraction des alcaloïdes étant un des buts de ce travail —. Les colatures sont réunies, additionnées de 500 ml d'eau et concentrées jusqu'à élimination du méthanol sous vide et à basse température (volume final : 250 ml). Dans cette liqueur, il apparaît un précipité beige clair qui est recueilli et séché. Par cristallisation dans l'alcool à 60° on obtient de fines aiguilles blanches de F 310-315° (instantané au bloc Maquenne après dessiccation à 110° sous vide). Cette substance se colore en jaune pâle par les alcalis, jaune vif par l'acide sulfurique concentré. Son R_f en chromatographie sur papier est de 0,88 dans le butanol acétique, 0,45 dans l'acide acétique à 15 %, 0,83 dans l'acide acétique à 60 %.

Son spectre ultraviolet est superposable à celui du méthyl-génistéol extrait du bois de *Cytisus laburnum* selon la méthode décrite par Chopin ([1]) : en solution dans l'alcool à 96° au 1/200 000 maximum à 256 mμ, minimum à 227 mμ, avec le chlorure d'aluminium aucun déplacement de ce maximum n'est observé alors qu'un décalage jusqu'à 260 mμ se produit en présence d'acétate de sodium. Le spectre infrarouge présente des bandes de 3-6,1-6,2-6,6-7,3 et 9,2 (cette dernière bande n'existe pas chez le génistéol).

Ces résultats sont en faveur de l'existence dans la molécule d'un hydroxyle libre en 7. La détermination de l'indice de méthoxyle indique la présence possible d'un groupe méthoxyle fixé sur un reste génistéol (calculé 10,9, trouvé 10,3 % OCH_3). Enfin, un essai d'hydrolyse n'a pas permis d'obtenir une liqueur réductrice.

Ces résultats indiquent que le corps isolé du *Genista hispanica* L. est une isoflavone non hétérosidique identique au 5-méthyl-génistéol. Il est permis de supposer que cette génine se trouve à l'état libre dans la plante, malgré l'emploi d'un solvant acide lors de son extraction : la faible acidité du méthanol tartrique et son utilisation à froid ne suffisant pas à expliquer l'hydrolyse éventuelle d'un hétéroside proche du génistoside. Le fait que le méthyl-génistéol libre ait déjà été caractérisé chez deux autres Génistées (*Cytisus Laburnum* et *Genista monosperma*) ([1]) est aussi en faveur de cette hypothèse.

Ainsi se confirme la présence fréquente des isoflavones chez les Légumineuses et en particulier chez les Papilionacées-Génistées.

(*) Séance du 2 août 1965.

([1]) J. Chopin, M. L. Bouillant et P. Lebreton, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, p. 1038.
([2]) R. R. Paris et G. Faugeras, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1728.
([3]) R. R. Paris et G. Faugeras, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4105.

(*Laboratoire de Matière médicale, Faculté de Pharmacie de Paris, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les lieux et le mécanisme de la synthèse de l'acide tartrique chez* Vitis vinifera *L.* Note (*) de MM. **Gilles Ribéreau-Gayon** et **Pascal Ribéreau-Gayon**, présentée par M. André-Romain Prévot.

Par fixation de $^{14}CO_2$ à la lumière, la synthèse de l'acide tartrique est active dans les raisins verts et nulle ou négligeable dans les feuilles jeunes ou adultes. A partir d'introductions de glucose U-^{14}C, 1-^{14}C, 6-^{14}C, l'acide tartrique est radioactif dans les raisins verts seulement. Il a été observé, dans l'acide tartrique une incorporation préférentielle du carbone 1 de la molécule de glucose par rapport au carbone 6; le carbone 1 a été retrouvé principalement dans les carboxyles de l'acide tartrique.

L'acide tartrique représente souvent plus de 50 % de l'acidité totale des raisins mûrs, mais le mécanisme de sa formation n'est pas encore connu; il ne dériverait pas de l'acide malique présent aussi en quantité abondante dans le raisin ([1]). Des travaux récents viennent d'être publiés sur son évolution dans le raisin en fonction de la température ([2]), sur sa vitesse de dégradation par respiration ([3]) et sur sa formation chez *Pelargonium* ([4]). L'intérêt suscité par la biosynthèse de l'acide tartrique nous incite à publier sans attendre nos résultats qui font partie d'une étude d'ensemble du métabolisme de la vigne.

Du $^{14}CO_2$, du glucose uniformément marqué et du glucose marqué sur les atomes de carbone 1 et 6 ont été administrés aux feuilles et aux raisins (cépage Cabernet-Sauvignon), sans séparer ces organes du cep de vigne. Nous avons décrit par ailleurs ([5]), d'une part les méthodes d'introduction, d'autre part les méthodes de fractionnement des groupes de constituants solubles par des résines échangeurs d'ions, de séparation des différentes substances par chromatographie sur papier et de détermination de leur radioactivité.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I; ils montrent que, quel que soit le précurseur mis en œuvre, on obtient toujours de l'acide tartrique marqué à partir du raisin et jamais à partir des feuilles. Cependant, dans une autre expérience, à partir de jeunes feuilles de bouture ayant fixé du $^{14}CO_2$ nous avons observé une présence nette d'acide tartrique marqué.

Par contre, l'acide tartrique des raisins présente une radioactivité importante, 25 % de la radioactivité des acides organiques à partir du glucose 1-^{14}C et 10 % à partir du glucose 6-^{14}C. Il semble donc que le carbone 1 du glucose soit intégré préférentiellement au carbone 6 dans la molécule d'acide tartrique.

Afin de mieux comprendre le mécanisme de la transformation du glucose en acide tartrique, nous avons étudié, à l'aide des méthodes précédemment décrites ([5]), la répartition de la radioactivité dans les différents atomes de carbone de la molécule d'acide tartrique et également dans celle d'acide

TABLEAU I.

Répartition de la radioactivité dans les constituants des feuilles et des raisins après introduction à la lumière de différentes molécules marquées.

Date des introductions : juillet 1963.
Radioactivité : environ 50 μCi par expérience.

	Fixation de $^{14}CO_2$.			Introduction de glucose U-^{14}C.		glucose 1-^{14}C.		glucose 6-^{14}C.	
	2 h jeunes feuilles.	2 h feuilles adultes.	2 h raisins verts.	4 h feuilles adultes.	3 h raisins verts.	4 h feuilles adultes.	3 h raisins verts.	4 h feuilles adultes.	3 h raisins verts.
Poids de substance fraîche (g)...	22,2	10,4	9,1	14,3	9,8	10,5	9,5	10,9	9,6
Constituants solubles totaux.									
Radioactivité totale (¹).............	234	1158	64	585	246	1402	658	1368	418
Substances neutres (glucides) (²)...	76	77	49	77	60	92	71	89	65
Acides aminés (²)..................	6	7	14	3	16	1	11	2	15
Acides organiques (²)..............	18	16	37	20	24	7	18	9	20
Acides organiques.									
Acide malique (³).................	94	79	47	93	69	83	50	84	63
» tartrique (³)................	0	0	37	0	15	0	25	0	10
» citrique (³).................	3	2	3	0	5	3	5	3	6
» succinique (³)...............	1	1	1	2	2	3	3	3	4
» glycérique (³)...............	1	9	7	3	6	4	6	7	9
» shikimique (³)...............	0	1	0	0	1	1	1	1	0
» quinique (³).................	0	0	4	2	1	1	4	2	5

(¹) En milliers d'impulsions par minute et par gramme de substance fraîche.
(²) En pourcentages de la radioactivité totale.
(³) En pourcentages de la radioactivité des acides organiques.

TABLEAU II.

Répartition de la radioactivité dans les atomes de carbone des molécules d'acide malique et d'acide tartrique formées dans les raisins à partir de différents précurseurs.

(Les nombres sont des pourcentages.)

		$^{14}CO_2$, 2 h.	Glucose U-^{14}C, 3 h.	1-^{14}C, 3 h.	6-^{14}C, 3 h.
$\underset{1}{COOH}-\underset{2}{CHOH}-\underset{3}{CH_2}-\underset{4}{COOH}$ (acide malique)	C_1............	50	13	12	7
	C_4............	50	19	12	7
	C_2+C_3.......	0	68	76	86
$\underset{1}{COOH}-\underset{2}{CHOH}-\underset{3}{CHOH}-\underset{4}{COOH}$ (acide tartrique)	C_1+C_4.......	50	47	88	60
	C_2+C_3.......	50	53	12	40

malique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II; ils montrent bien les différences importantes dans le mécanisme de la formation de de ces deux acides.

A partir du glucose 6-^{14}C, la répartition de la radioactivité dans les carbones de l'acide tartrique est voisine de celle obtenue à partir du glucose U-^{14}C et du $^{14}CO_2$. Le carbone 6 aurait été dégagé, par respiration, à l'état de $^{14}CO_2$ puis repris par le raisin, reformant lui-même le glucose U-^{14}C. Par ce phénomène on peut interpréter les 12 % de la radioactivité dans les carbones centraux de l'acide tartrique formés à partir du glucose 1-^{14}C; mais les 88 % retrouvés dans les carboxyles mettent en évidence une relation entre le carbone 1 de la molécule de glucose et les carboxyles de l'acide tartrique. On peut supposer que la coupure de l'hexose se fait entre les carbones 4 et 5 par une réaction de transcétolisation, après transformation du glucose en acide céto-5 gluconique (6); la formation de cet acide a été mise en évidence dans les bactéries (7). D'autre part, les carbones 2 et 3 du glucose ont la même configuration stérique que les carbones centraux de l'acide L (+)-tartrique présent dans la vigne.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) H. A. STAFFORD et F. A. LOEWUS, *Plant Physiol.*, 33, 1958, p. 194-199.
(2) W. M. KLIEWER, *Plant Physiol.*, 39, 1964, p. 869-880.
(3) F. DRAWERT et H. STEFFAN, *Vitis*, 5, 1965, p. 27-34.
(4) J. MAROC-GYR, *Physiol. Végét.*, 3, 1965, p. 167-180.
(5) G. RIBÉREAU-GAYON, *Thèse Doctorat 3e cycle*, Bordeaux, 1964.
(6) H. B. VICKERY et J. K. PALMER, *J. Biol. Chem.*, 207, 1954, p. 275-285.
(7) S. KHESGHI, H. R. ROBERTS et W. BUECK, *Appl. Microbiol.*, 2, 1954, p. 183-190.

(*Laboratoire d'Œnologie et Chimie agricole,*
Faculté des Sciences, 351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

BIOCHIMIE. — *Localisation intracellulaire et purification d'un proactivateur tissulaire de plasminogène humain.* Note (*) de Mlle **Mireille Cousin**, MM. **Edmond Vairel**, **Maurice Thely** et **Jean Choay**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Un proactivateur dépourvu de plasminogène, a été localisé dans les lysosomes du tissu placentaire humain. Une précipitation par le sulfate d'ammonium, suivie d'un passage sur gel substitué permet de le purifier.

L'un d'entre nous ([1]) avait mis en évidence dans le placenta humain une substance répondant à la définition de proactivateur ([2]) du plasminogène, c'est-à-dire capable en présence de streptokinase de transformer le plasminogène bovin en plasmine. Nous avons d'abord cherché, en éliminant soigneusement toute trace de sang, si cette substance était plasmatique ou tissulaire et, dans ce dernier cas, quelle était sa localisation intracellulaire. Nous avons ensuite cherché à la purifier.

Mode opératoire et résultats. — La plasmine, le plasminogène, l'activateur et le proactivateur de plasminogène ont été recherchés par les méthodes suivantes :

(*a*) Activité sur plaque de fibrine non chauffées ([3]) : plasmine et activateur direct.

(*b*) Activité sur caillots de fibrine pure, dépourvue de plasminogène, additionnés de streptokinase ou d'urokinase ([4]) : plasmine et plasminogène.

(*c*) Activité sur caillots de fibrine contenant du plasminogène bovin additionnés de streptokinase : proactivateur, activateur direct, plasminogène et plasmine ([5]).

Toutes les opérations décrites ultérieurement ont été effectuées à + 4°.

Les placentas prélevés dès l'accouchement sont débarrassés de leur sang par plusieurs lavages à l'aide d'une solution de saccharose 0,25 M contenant de l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (sel disodique) 0,01 M; Ils sont homogénéisés en présence de saccharose 0,25 M. On élimine les fragments non broyés et les cellules intactes par centrifugation à très basse vitesse. Le surnageant constitue l'extrait brut.

Il ne possède pratiquement aucune des activités recherchées. Lorsqu'il est soumis à une série de congélations et de décongélations il ne possède pas d'activité suivant les tests (*a*) et (*b*); en présence de streptokinase il active le plasminogène bovin en provoquant la lyse du caillot (*c*). On voit que le placenta humain dépourvu de sang ne contient ni plasmine, ni plasminogène, ni activateur direct mais contient un proactivateur tissulaire.

Pour localiser cette substance nous avons effectué à partir de l'extrait brut un fractionnement par les méthodes décrites ci-après. Les fractions

subcellulaires obtenues avant et après éclatement par congélations et décongélations successives ont été étudiées.

Pour isoler les noyaux, nous nous sommes placés dans les conditions de milieu préconisées par Hogeboom et coll. ([6]) (saccharose, 0,25 M; chlorure de calcium, 0,002 M). Après une série de centrifugations à 700 $\times g$, nous avons obtenu un culot très riche en noyaux, ce que nous avons vérifié par des examens au microscope. Les mitochondries ont été préparées selon la technique de Hogeboom ([7]), modifiée par Kroon ([8]). Les lysosomes ont été obtenus par une méthode voisine de celle de Duve et coll. ([9]). L'extrait brut est centrifugé à 17 000 $\times g$ pendant 20 mn. On obtient deux fractions : un surnageant S_1 et un culot C_1. Celui-ci est remis en suspension dans du saccharose 0,25 M et centrifugé à nouveau dans les conditions précédentes. Cette centrifugation permet d'éliminer les traces

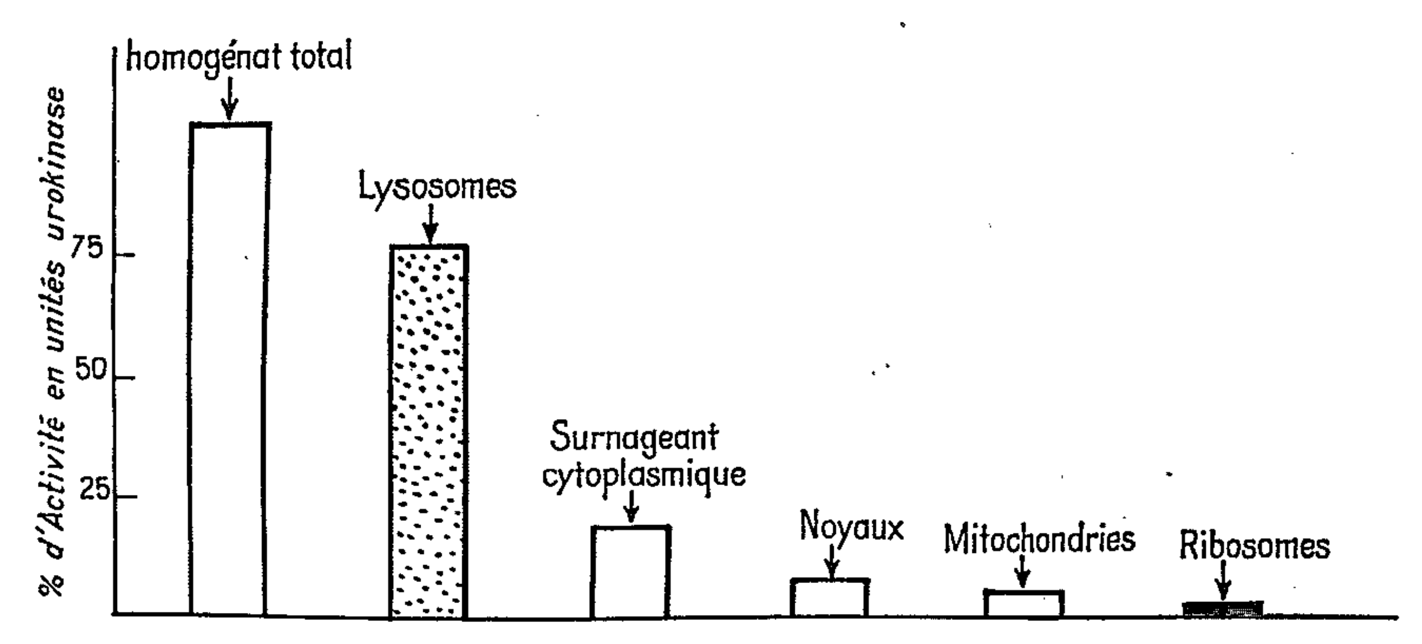


Fig. 1. — Diagramme d'activité des différentes fractions subcellulaires. L'activité de lyse du caillot était déterminée par incubation à 37°. Le milieu réactionnel était le suivant : thrombine : 2,5 unités; streptokinase : 105 unités; extraits : 5 mg/ml; fibrinogène : 2,5 mg.

de sang qui pourraient être adsorbées sur les particules. Le culot obtenu est repris dans du saccharose 0,30 M, puis centrifugé à 10 000 $\times g$ pendant 10 mn. Le culot est soigneusement mis en suspension dans du saccharose 0,45 M, puis étalé sur un gradient discontinu de saccharose. La centrifugation a lieu avec un rotor horizontal, pendant 30 mn à 10 000 $\times g$. Le culot contient les lysosomes. Il est mis en suspension dans du saccharose 0,70 M, et centrifugé à 10 000 $\times g$ pendant 30 mn. Les lysosomes se trouvent dans le surnageant. Les ribosomes ont été préparés suivant la technique de Littlefield et Keller ([10]) à partir de la fraction S_1, précédemment définie. Le culot provenant de la centrifugation à 105 000 $\times g$ contient ces particules. La fraction cytoplasmique soluble est dans le surnageant.

On constate que seule la fraction lysosomale après éclatement des particules contient le proactivateur mis en évidence dans l'extrait brut. Elle ne contient ni activateur direct ni plasminogène ni plasmine.

Cette même fraction avant éclatement n'a aucune activité, ce qui démontre que le proactivateur est intraparticulaire. Une faible activité accompagne les autres fractions subcellulaires (*fig.* 1).

Nous avons procédé à la purification du proactivateur à partir des lysosomes éclatés. Nous avons effectué une précipitation à 0,25 de saturation au sulfate d'ammonium à pH 6, le précipité est dissous dans le tampon trihydroxyméthylaminométhane 0,02 M à pH 7,0 et dialysé contre le même tampon mais à une concentration de 0,001 M. La fraction dialysée qui contient la presque totalité du proactivateur est déposée sur une colonne (30 × 2 cm) de DEAE Séphadex A 50. L'élution est effectuée à l'aide d'un gradient continu de concentration en tampon phosphate à pH 7,0. La purification ainsi obtenue montre que le proactivateur est contenu dans une fraction représentant 15 % de l'ensemble des protéines déposées sur la colonne (*fig.* 2).

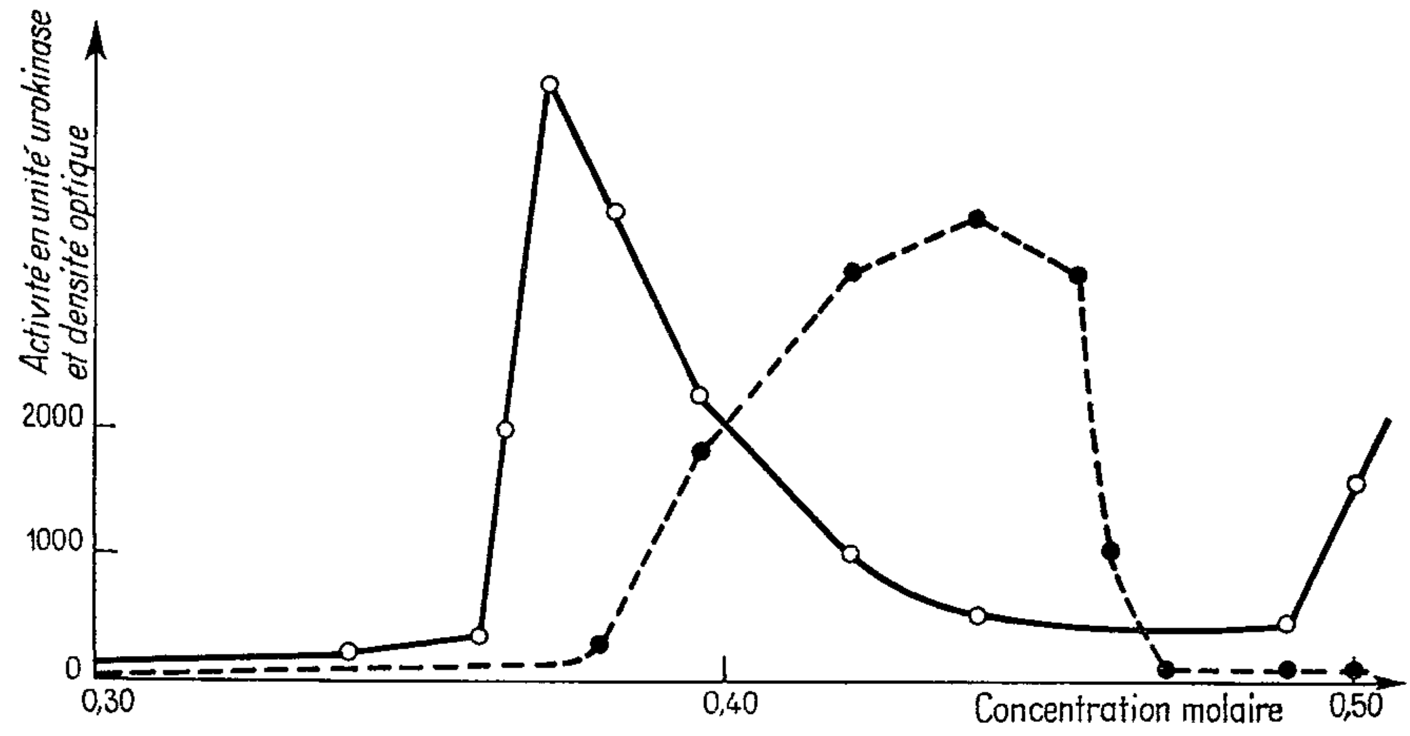


Fig. 2. — Courbe d'élution du proactivateur sur DEAE séphadex en gradient continu de tampon phosphate (0,30 à 0,50 M à pH 7,0).
——— densité optique à 280 mμ;
- - - - - activité en proactivateur.

Conclusion et discussion. — Ces résultats établissent la présence dans le placenta humain d'un proactivateur tissulaire et sa localisation endolysosomale, mettant ainsi en évidence un nouveau constituant de ces particules. Ils indiquent également qu'il est possible de préparer à partir de cet organe un proactivateur humain tissulaire dépourvu de plasminogène et d'activateur direct.

Des activateurs directs ont été signalés dans de nombreux tissus animaux. Certains ont été récemment mis en évidence dans les lysosomes (Lack) ([11]). C'est seulement dans le sang qu'un proactivateur a été signalé. Son existence, non liée à celle du plasminogène, est maintenant reconnue par plusieurs auteurs [([12]) à ([15])]. Le fait que nous ayons isolé un proactivateur

tissulaire sans trace d'activateur direct laisse supposer que dans certains cas, la transformation peut avoir lieu au cours de la préparation. C'est ce que semblent nous indiquer les travaux que nous poursuivons actuellement.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) E. G. VAIREL, *Proc. 9 th. Cong. Int. Soc. Blood Transf.*, Mexico, 1962-1964, p. 164-168.
(2) S. MULLERTZ, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 68, 1957, p. 1244.
(3) T. ASTRUP, S. MULLERTZ, *Arch. Biochem.*, 40, 1952, p. 346.
(4) E. G. VAIREL (à paraître).
(5) E. G. VAIREL, *in* C. RABY, *Aspect biologique des hémorragies et des thromboses*, Masson, Paris.
(6) G. H. HOGEBOOM, W. C. SCHNEIDER et M. J. STRIEBICH, *J. Biol. Chem.*, 196, 1952, p. 111.
(7) G. H. HOGEBOOM, *in* S. P. K. COLOWICK et N. O. KOPLAN, *Methods in Enzymology*, I, 1955, p. 116.
(8) A. M. KROON, *Biochim. Biophys. Acta*, 91, 1964, p. 145.
(9) C. DE DUVE, R. C. PRESSMAN, R. GIANETTO, R. X. WATTROUIX et P. APPEIMANS, *Biochem. J.*, 60, 1955, p. 604.
(10) J. W. LITTLEFIELD et E. B. KELLER, *J. Biol. Chem.*, 224, 1957, p. 13.
(11) C. H. LACK, *Brit. Med. Bulletin*, 20, n° 3, 1964, p. 217.
(12) H. B. W. GREIG et E. M. CORNELIUS, *Biochim. Biophys. Acta*, 57, 1962, p. 617.
(13) R. GROSS et E. LECHLER, *Klin. Wschr.*, 46, 1962, p. 16.
(14) A. TAKADA, Y. TAKADA et U. OKAMOTO, *Keio Journ. of Medecine*, 13, n° 4, 1964, p. 187.
(15) M. J. LARRIEU, *Nouv. Rev. Franç. Hemat.*, 5, n° 2, 1965, p. 261.

(*Laboratoire, 48, avenue Théophile-Gautier, Paris, 16e.*)

BIOCHIMIE. — *Acide ribonucléique de haut poids moléculaire isolé du virus leucémogène de Rauscher.* Note (*) de M. **Francis Galibert**, Mmes **Carmen Bernard**, **Photini Chenaille** et M. **Michel Boiron**, transmise par M. Léon Binet.

A partir du virus de Rauscher purifié, il est possible d'extraire un RNA dont la constante de sédimentation (70 $S_{20,w}$) traduit un poids moléculaire élevé et qui représente vraisemblablement le RNA viral natif.

Aucun travail n'a été consacré jusqu'ici à l'acide ribonucléique (RNA) des virus leucémogènes murins. Disposant d'une culture cellulaire (JLS-V 5) chroniquement infectée par le virus de Rauscher [(1), (2)] et produisant de grandes quantités de virus, il nous a paru intéressant d'isoler le RNA viral.

Matériel et méthodes. — *Virus.* — Environ 10^7 cellules JLS-V 5 sont ensemencées dans des boîtes de Roux de 1 l et poussent dans un milieu à l'hydrolysat de caséine dans du tampon phosphate supplémenté avec 15 % de sérum de veau. 6 h plus tard, le milieu est rejeté et remplacé par un milieu à l'hydrolysat de caséine dans du tampon Tris, additionné de 10 % de sérum embryonnaire de veau et contenant 5 μCi de ^{32}P par millilitre. Après 3 jours de culture à 37°C, le milieu marqué est renouvelé; 24 h plus tard, le surnageant des cultures est recueilli et soumis à des centrifugations différentielles selon la méthode de Moloney (3). La richesse en virus et l'infectiosité du culot obtenu sont contrôlées par la microscopie électronique en contraste négatif et l'inoculation à la souris BALB/c.

A titre de témoin, les surnageants de culture de la lignée contrôle JLS-V 6 non infectée par le virus de Rauscher et marquée par le ^{32}P ont été traités de la même façon.

Extraction du RNA. — Le culot viral, auquel on ajoute des cellules JLS-V 5 non marquées comme entraîneur, est homogénéisé dans un tampon acétate de sodium 2.10^{-2} M pH 5, additionné dans certaines expériences de 2 μg par millilitre de polyvinylsulfate. Après addition de 0,4 % de sodium dodécylsulfate, la déprotéinisation est assurée par agitation avec du phénol fraîchement distillé sous pression réduite à 90 % dans le tampon acétate. Trois traitements au phénol (30, 15 et 15 mn) sont pratiqués à + 4°C avec volume égal pour le premier et demi-volume pour les deux autres. Le RNA est ensuite précipité par 2 volumes d'alcool éthylique absolu en présence de NaCl 0,1 M pendant 2 h à — 10°C. Le précipité de RNA est débarrassé du phénol par lavages à l'alcool éthylique à 67° puis dissout dans le tampon acétate 0,01 M pH 5, NaCl 0,1 M.

Fractionnement du RNA. — La solution de RNA est déposée sur un gradient de concentration linéaire de saccharose 5-20 % dans le tampon acétate-NaCl et centrifugée dans le rotor SW 25 de l'ultracentrifugeuse Spinco. La constante de sédimentation des différentes fractions de RNA a été déterminée par la méthode de Martin et Ames [4]. Le fractionnement a été également réalisé par chromatographie sur colonne d'albumine méthylée selon la technique de Mandell et Hershey [5].

Résultats. — *a.* Sur gradient de saccharose après centrifugation 15 h 30 mn à 20 000 t/mn (*fig.* 1) on individualise : en densité

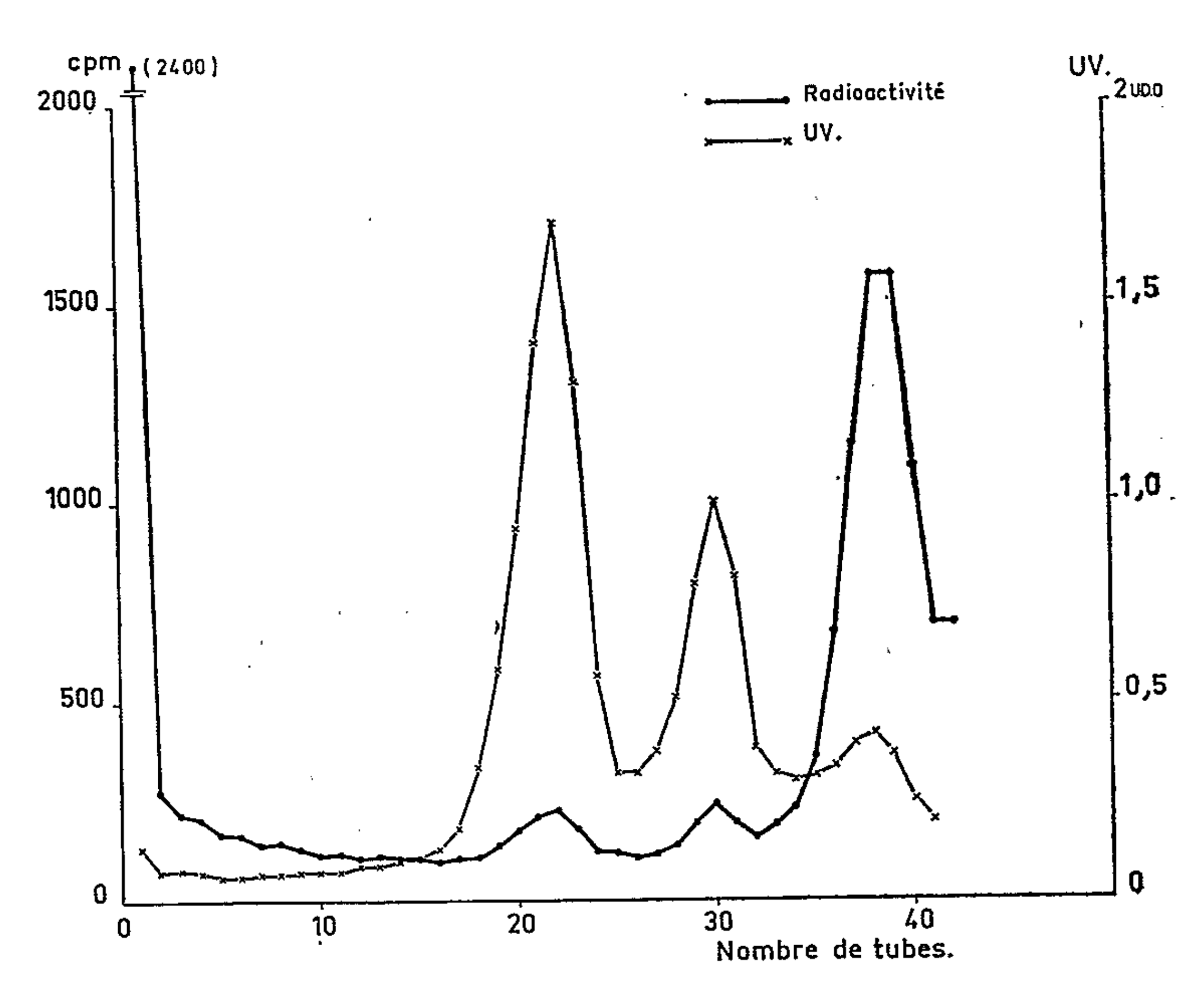


Fig. 1. — Gradient de concentration saccharose.
Centrifugation à 20 000 t/mn pendant 15 h 30 mn à + 4°C.

optique, les RNA cellulaires provenant des cellules froides JLS-V 5; en radioactivité deux pics dont l'un est centré sur le pic du RNA 4 S et dont l'autre est situé au fond du tube. Ces deux pics sont sensibles à l'action de la RNase.

b. Sur gradient de saccharose après centrifugation 2 h 30 mn à 25 000 t/mn (*fig.* 2), la radioactivité précédemment localisée au fond du tube constitue un pic bien individualisé et dont la constante de sédimentation peut être estimée à 70 $S_{20,w}$. Toutes les autres fractions de RNA sont, dans ces conditions de centrifugation, restées à la partie supérieure du tube.

Un gradient de même type pratiqué par ailleurs avec un extrait du surnageant de cultures de la lignée cellulaire JLS-V 6 non infectée ne présente au contraire aucun accident dans la région 70 S (*fig.* 2).

c. Sur chromatographie d'albumine méthylée, outre les pics correspondant aux RNA cellulaires provenant des cellules froides JLS-V 5, on individualise en radioactivité également deux pics, dont les molarités d'élution sont respectivement 0,40 et 0,95 M NaCl.

Discussion. — L'extraction du RNA à partir du virus de Rauscher marqué conduit donc à l'individualisation de deux fractions radioactives, l'une légère ($\sim$ 4 S), l'autre lourde ($\sim$ 70 S). Ces deux fractions sont toujours présentes, mais leur importance relative est variable selon les expériences. Elles sont constituées de RNA compte tenu de leur sensibilité à la RNase et des conditions d'extraction qui permettent d'obtenir couramment un RNA correctement déprotéinisé. La fraction légère est

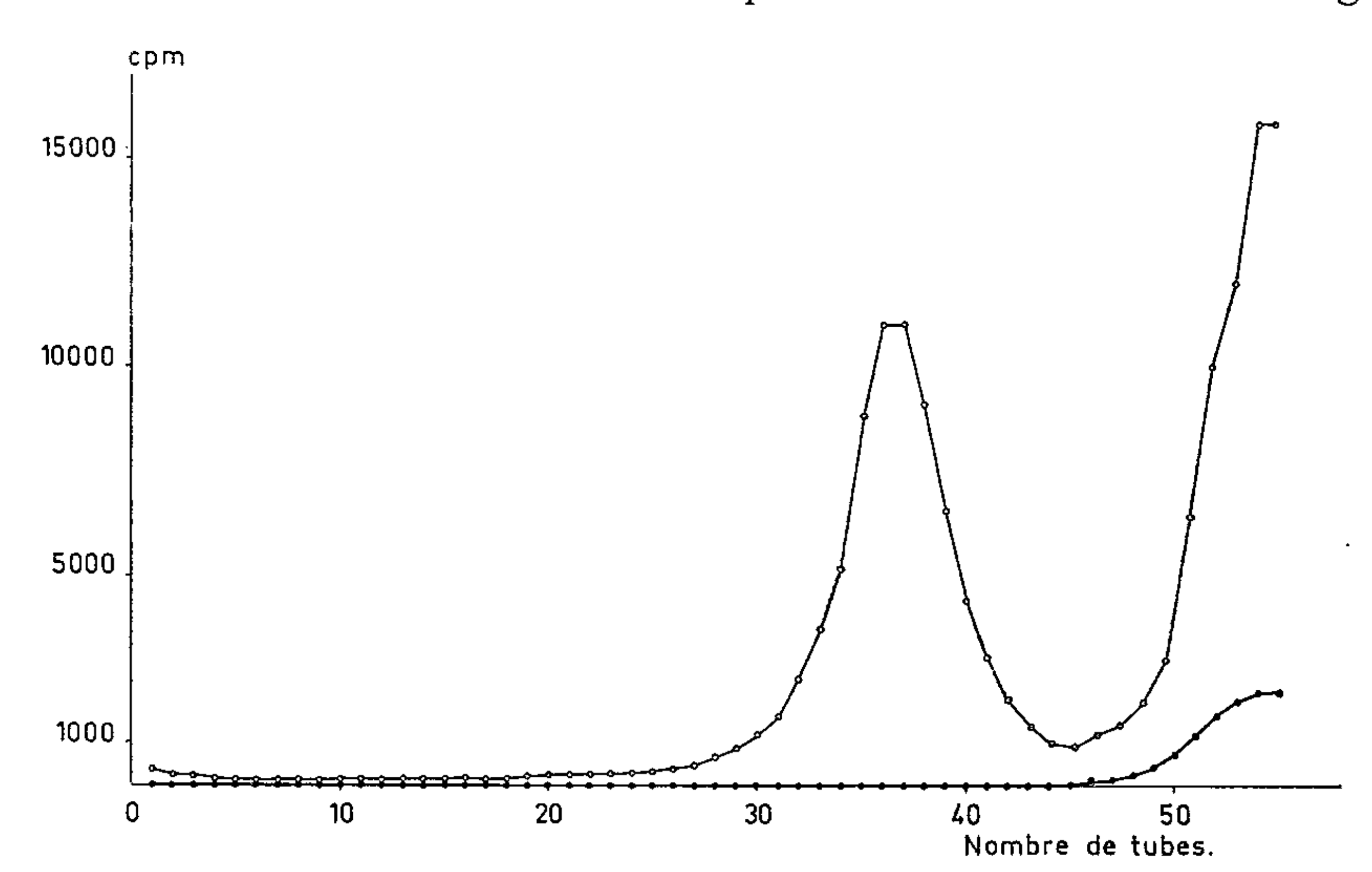


Fig. 2. — Gradient de concentration saccharose.
Centrifugation à 25 000 t/mn pendant 2 h 30 mn à + 4°C.
○—○—○ ^{32}P RNA extrait du surnageant de cellules infectées par le virus de Rauscher;
●—●—● ^{32}P RNA extrait du surnageant de cellules non infectées.
Les deux préparations ont été centrifugées en même temps dans deux tubes différents.

d'origine virale, puisque les RNA cellulaires sont très peu marqués; mais on ne peut exclure la présence de RNA cellulaire (RNA de transfert ou fragments de dégradation des RNA ribosomiaux). Incapable de coder pour les protéines virales, cette fraction ne peut représenter que le produit de dégradation d'un RNA viral plus lourd; il pourrait également s'agir de sous-unités du RNA viral natif.

La fraction lourde représente au contraire très probablement le RNA viral natif. Les preuves de cette origine virale sont au nombre de trois : l'extraction se fait à partir de culots viraux et la faible radioactivité localisée sur les RNA ribosomiaux témoigne que la technique de Moloney purifie de façon satisfaisante le virus; le RNA extrait de surnageants de cultures cellulaires non infectées par le virus ne présente aucun pic de

cet ordre; enfin, après centrifugation du virus en gradient de chlorure de césium, dont on sait qu'elle réalise une purification très poussée du virus (6), l'extraction du RNA conduit à un pic 70 S semblable à celui décrit plus haut. Toutefois, il convient de s'assurer qu'une fraction aussi lourde n'est pas une ribonucléoprotéine, bien que les conditions d'extraction ne soient guère favorables à la persistance d'une structure de ce type. Nous poursuivons actuellement une expérience de marquage des protéines virales pour vérifier ce fait. Si l'on suppose que ce RNA est monocaténaire, comme l'immense majorité des RNA viraux, la formule de Spirin (7) permettrait de calculer son poids moléculaire, qui pourrait être de 10.10^6 environ. Si l'on admet que le virus de Rauscher, voisin par certains caractères physicochimiques du virus de la myéloblastose aviaire et du virus de Rous, possède une quantité de RNA par virion identique à celle de ces virus [(8), (9)], on est conduit à penser qu'il n'existe qu'une molécule de RNA par virion et que les conditions d'extraction utilisées dans ce travail permettent d'obtenir le RNA viral natif.

Nous poursuivons l'analyse de ce RNA du point de vue de sa structure, de sa composition en bases et de son infectiosité.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) B. S. WRIGHT et J. C. LASFARGUES, *Proc. Amer. Assoc. Cancer Res.*, 5, 1964, p. 70.

(2) C. BERNARD, D. SILVESTRE, J. TANZER, J. PERIES et M. BOIRON, *Exp. Cell Res.* (sous presse).

(3) J. B. MOLONEY, *Fed. Proceedings*, 21, 1962, p. 19-30.

(4) R. G. MARTIN et B. N. AMES, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 1372-1379.

(5) J. D. MANDELL et A. D. HERSHEY, *Anal. Biochem.*, 1, 1960, p. 66-77.

(6) P. CHENAILLE, J. P. LEVY, M. BOIRON et J. BERNARD, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3129.

(7) A. S. SPIRIN, in *Progress in nucleic acid research* (Davidson et Cohn, éd.), 1, 1963, p. 301-345.

(8) R. A. BONAR et J. W. BEARD, *J. Nat. Cancer Inst.*, 23, 1959, p. 183-195.

(9) L. V. CRAWFORD et E. M. CRAWFORD, *Virology*, 13, 1961, p. 227-232.

(*Laboratoire d'Hématologie expérimentale, Institut de Recherche sur les leucémies, Hôpital Saint-Louis, 40, rue Bichat, Paris, 10e.*)

BIOCHIMIE. — *Existence de formes duplicatives du DNA dans les cellules animales.* Note de M. **Claude Paoletti**, Mme **Nicole Dutheillet-Lamonthezie**, Mlle **Angèle Obrenovitch**, Mme **Denise Aubin** et M. **Philippe Jeanteur**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans les cellules animales, le DNA en voie de duplication est caractérisé par une sensibilité accrue à la dénaturation alcaline, une vitesse de sédimentation diminuée et une forte affinité vis-à-vis de l'albumine méthylée et de la ribonucléase. Par contre, son comportement en ultracentrifugation dans des gradients de densité (CsCl et Cs_2SO_4) ne révèle aucune particularité. Ces faits peuvent s'expliquer par un réarrangement de la structure secondaire du DNA, lié à un état préduplicatif ou postduplicatif.

La présence de formes moléculaires particulières du DNA, qu'on peut appeler duplicatives, où les deux molécules filles sont branchées sur la molécule mère autour du point de synthèse proprement dit découle du mécanisme de duplication semi-conservative [(1), (2)].

Cette Note résume une démonstration expérimentale directe de l'existence de telles formes dans les cellules animales et décrit certaines de leurs propriétés physicochimiques. Les résultats détaillés feront, ailleurs, l'objet d'une publication.

L'expérimentation repose sur la comparaison des propriétés des DNA extraits soit aussitôt après un pulse de thymidine tritiée, soit beaucoup plus tard après ce pulse. Dans le premier cas, le tritium se retrouve en grande partie sur le DNA duplicatif. Dans le dernier cas, le tritium se trouve sur des segments moléculaires très éloignés de la zone de duplication.

Des cellules ascitiques d'Ehrlich sont greffées sur des souris C 57 Black. Quatre ou cinq jours après la greffe, les souris reçoivent par voie intra-ascitique 25 μCi de thymidine méthyl ^3H (6,7 Ci/mM). Cette technique réalise un pulse physiologique du fait de la disparition très rapide du précurseur du liquide d'ascite. Les animaux sont sacrifiés 5 mn ou 7 h après et le DNA extrait par le phénol à pH 9 en NaCl 0,14 M-citrate de sodium 0,05 M (3).

1° La centrifugation en gradient de saccharose (5-15 % dans NaCl 0,14 M; 5 h à 22 000 t/mn) révèle que les pics de radioactivité et de densité optique du DNA de 7 h migrent à la même vitesse. En revanche, avec le DNA de 5 mn, la radioactivité se trouve retardée par rapport au reste du DNA.

2° La chromatographie sur albumine méthylée (MAK) des DNA est réalisée avec élution continue d'après Mandell et Hershey (4) et avec élution discontinue d'après Sueoka et Cheng (5); l'élution est complétée par passage d'une solution alcaline à pH 10,5 (6). Le DNA de 7 h montre une répartition identique de la radioactivité et de la densité optique alors que 22 %

seulement de la radioactivité du DNA de 5 mn est éluée avec le pic de densité optique (0,7 M NaCl), 33 % étant éluée à plus fortes molarités (0,8-1 M) et 20 % par la solution alcaline à pH 10,5; en outre, dans ce dernier cas, 25 % de la radioactivité ne peut être éluée. Les contrôles enzymatiques (DNAse, RNAse) et chimiques (hydrolyse alcaline) prouvent que le traceur est incorporé dans un matériel polydésoxyribonucléotidique.

3° L'ultracentrifugation en gradients de densité en sulfate de césium [7] (40 h à 31 000 t/mn) et en chlorure de césium (48 h à 35 000 t/mn) montre un seul pic de radioactivité correspondant à celui de la densité optique, aussi bien pour le DNA de 5 mn que pour le DNA de 7 h.

4° La dénaturation alcaline ménagée peut être suivie par ultracentrifugation en chlorure de césium à pH alcalins croissants [8]; il apparaît en effet dans la zone de transition deux bandes nettement séparées. Quand on élève le pH, l'importance de la bande du DNA dénaturé s'accroît tandis que décroît celle du DNA natif. Appliquée au DNA de 5 mn, cette technique conduit à deux observations :

a. à un pH très légèrement inférieur (11,40) à celui du début de la transition, 20 % environ du tritium se retrouve au niveau du DNA dénaturé, sans que soit apparue à cet endroit une quantité notable de matériel absorbant en ultraviolet;

b. au voisinage de la demi-dénaturation (pH 11,43), l'activité spécifique du DNA dénaturé est 2,4 fois supérieure à celle du DNA natif. Le DNA de 7 h ne donne ni l'un ni l'autre de ces phénomènes.

5° Enfin, il est apparu que ce matériel radioactif est doué d'une réactivité particulière pour les protéines basiques. Outre l'affinité particulière pour le MAK décrite plus haut, il forme avec la RNAse des complexes qui migrent rapidement en gradient de saccharose. Après récupération, il apparaît que ces complexes contiennent une grande proportion de matériel polydésoxyribonucléotidique à forte affinité pour le MAK. Une autre protéine basique, le lysozyme, donne lieu à des complexes analogues [9].

L'hypothèse la plus cohérente pour expliquer le comportement physicochimique de ce matériel rapidement marqué représentant des formes de DNA nouvellement synthétisées est celle de légers remaniements transitoires de structure au moment de la duplication. Il est remarquable que ces formes soient stables pendant l'extraction du DNA, sa manipulation et sa conservation. Cette stabilité pourrait résulter de la fixation sur les molécules de DNA en voie de duplication, de « contaminants » spécifiques, souvent signalés dans la littérature, intervenant dans cette duplication.

La nature de ce DNA duplicatif est actuellement à l'étude. Les résultats déjà obtenus permettent d'exclure qu'il s'agisse de DNA satellite ou viral surajouté. L'hypothèse d'un DNA métaboliquement labile [10], nucléaire

ou mitochondrial, ne peut encore être rejetée avec certitude. Il est cependant vraisemblable que ces résultats traduisent l'existence de formes duplicatives du DNA nucléaire.

Ce travail a été réalisé avec l'aide d'EURATOM (Contrat n° 042-64-10 BioF) et de la D.G.R.S.T. (Contrat n° 61-FR-060) et la collaboration de Mlle S. Colin.

(1) M. Meselson et F. W. Stahl, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 44, 1958, p. 671.
(2) E. H. Simon, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 101.
(3) N. Dutheillet-Lamonthezie et M. Guérineau, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).
(4) J. D. Mandell et A. D. Hershey, *Anal. Biochem.*, 1, 1960, p. 66.
(5) N. Sueoka et T. Y. Cheng, *J. Mol. Biol.*, 4, 1962, p. 161.
(6) S. Lacks, *J. Mol. Biol.*, 5, 1962, p. 119.
(7) R. L. Erikson et W. Szybalski, *Virology*, 22, 1964, p. 111.
(8) J. Vinograd, J. Morris, N. Davidson et W. F. Dove Jr., *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 49, 1963, p. 12.
(9) D. Cattan, Communication personnelle.
(10) N. de Lesdain et C. Paoletti, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1701.

(*Unité de Biochimie et Enzymologie,*
Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'évolution des acides pyruvique et α-cétoglutarique au cours de la fermentation alcoolique.* Note (*) de Mme **Suzanne Lafon-Lafourcade** et M. **Émile Peynaud**, présentée par M. André-Romain Prévot.

La présence des acides pyruvique et α-cétoglutarique a été déjà signalée dans les milieux fermentés : bière, cidre, vin. A l'aide des méthodes enzymatiques optiques de dosage, il a été trouvé dans une centaine d'échantillons de vins de 11 à 460 mg d'acide pyruvique par litre (moyenne : 71 mg) et de 2 à 346 mg d'acide α-cétoglutarique (moyenne : 80 mg) [1]. En utilisant les mêmes méthodes analytiques, nous avons étudié les conditions de la libération de ces acides cétoniques pendant la fermentation alcoolique avec des souches pures de levures de diverses espèces et nous avons suivi leur évolution en fonction du poids de sucre fermenté.

A la fin de la fermentation de divers milieux de cultures de levures, naturels ou synthétiques, les taux d'acide pyruvique formés sont très variables et vont de 5 à 520 mg/l (moyenne : 65 mg); il en est de même de l'acide α-cétoglutarique qui a varié de 0 à 300 mg (moyenne : 32 mg). Les courbes de l'évolution des teneurs en acide pyruvique libéré, tracées en fonction du sucre fermenté, présentent toutes qualitativement le même aspect : dans les milieux ayant 100 à 200 g de sucre par litre, la teneur en acide pyruvique augmente progressivement pendant la première partie de la fermentation pour atteindre un sommet correspondant assez généralement au moment où la moitié du sucre est fermentée; la teneur en acide pyruvique diminue ensuite régulièrement. La concentration finale peut représenter le tiers, la moitié, plus rarement les deux tiers de la teneur maximale. Cette forme de courbe s'apparente à celle de l'évolution des taux d'acétaldéhyde libre; elle est cependant décalée par rapport à elle, le maximum d'acétaldéhyde étant atteint plus tôt, avec la fermentation des premiers 50 g de sucre. Quant à l'acide α-cétoglutarique, sa formation est progressive et son taux augmente régulièrement avec la quantité de sucre fermenté. L'acétaldéhyde libre d'une fermentation reflète assez bien l'importance de la fermentation glycéropyruvique; l'acide pyruvique libre n'a pas vraisemblablement cette seule origine. Il résulte d'un équilibre entre, d'une part des réactions de formation (à partir principalement du phosphoglycéraldéhyde ou de l'assimilation des aminoacides) et, d'autre part, des réactions d'utilisation (décarboxylation en acétaldéhyde). On peut penser que le taux d'acide pyruvique libre dans une fermentation alcoolique est surtout sous la dépendance de la richesse en carboxylase des levures, c'est-à-dire indirectement du taux de thiamine du milieu. Nos résultats le confirment. L'acide α-cétoglutarique, maillon important du cycle carboxylique, provient pour une part seulement de l'assimilation de

l'acide glutamique du milieu. Nous avons toujours observé une certaine relation entre la formation des deux acides cétoniques; les conditions qui augmentent le taux d'acide pyruvique augmentent également celui de l'acide α-cétoglutarique.

Nous avons étudié méthodiquement les diverses conditions de conduite de la fermentation. Le contact de l'air, une température plus élevée, un ensemencement avec un nombre plus grand de cellules augmentent sensiblement le taux des acides cétoniques. La nature des sucres n'intervient pas, mais des concentrations plus fortes donnent à la fois un taux maximal d'acide pyruvique plus élevé à la mi-fermentation et un taux final plus abaissé. La nature du milieu a l'influence primordiale. Sur milieux synthétiques complets au point de vue vitaminique, plus ou moins enrichis en azote organique, la formation d'acide pyruvique est faible. Il en est de même dans le moût de bière et certains moûts de raisin. Mais pour d'autres milieux provenant de pommes et surtout de raisins pourris, la formation est considérable et dépasse souvent 0,5 g/l. Le pH est également un facteur essentiel. Sur moût de raisin la formation maximale d'acide pyruvique intervient à pH 4,0 (par exemple 370 mg/l), alors qu'à pH 3,0 et 6,0 elle est beaucoup plus basse (respectivement 108 et 160 mg); une différence de 0,5 autour de pH 3,0 a un effet marquant.

L'espèce des levures en fermentation pure influe beaucoup sur la production d'acide pyruvique, sans doute suivant sa richesse en carboxylase et ses besoins en thiamine. Certaines espèces, par ailleurs peu sensibles aux besoins en facteurs de croissance, comme *Pichia membranæfaciens* et *Hansenula anomala*, ne libèrent pratiquement pas d'acides cétoniques; d'autres au contraire, comme *Schizosaccharomyces pombe*, en forment des taux élevés.

La raison principale des accumulations anormales dans les milieux de fermentation réside dans certaines carences vitaminiques. Les carences en acide pantothénique, en acide nicotinique ont une certaine influence. Mais c'est la carence en thiamine, avec des levures peu auxoautotrophes, qui conduit aux taux les plus élevés, pouvant atteindre 1 g d'acide pyruvique par litre. Le taux d'acide pyruvique libéré par une fermentation est en rapport avec le besoin en thiamine des levures et avec le taux présent dans le milieu. Un enrichissement en thiamine intervenant à n'importe quel moment de la fermentation, même à la fin, limite le taux d'acide pyruvique.

Enfin, la fermentation des milieux où la source azotée est représentée par un seul aminoacide, montre que le métabolisme azoté est également pour une part un processus responsable de la libération d'acides cétoniques: certains aminoacides comme le glycocolle, la cystine, la thréonine élèvent considérablement le taux de ces acides; par contre, il n'y a pas de libération à partir de leucine; 2 g d'acide glutamique donnent 0,5 g d'acide α-cétoglutarique.

On a cru longtemps que l'acide pyruvique libre n'apparaissait dans les fermentations que dans des conditions où la carboxylase était bloquée (pH élevé par exemple) ou dans les cas de carence totale en thiamine. Nos déterminations montrent qu'en réalité, il y a apparition d'acides cétoniques dans toute fermentation alcoolique. Un milieu de fermentation est très rapidement appauvri en thiamine par les levures qui ne disposent jamais ainsi du taux optimal de carboxylase tout au long de la transformation. Une nouvelle addition de thiamine n'est jamais indifférente. En somme, la libération d'acide pyruvique montre que toute fermentation alcoolique se poursuit plus ou moins en carence partielle de thiamine.

(*) Séance du 2 août 1965.

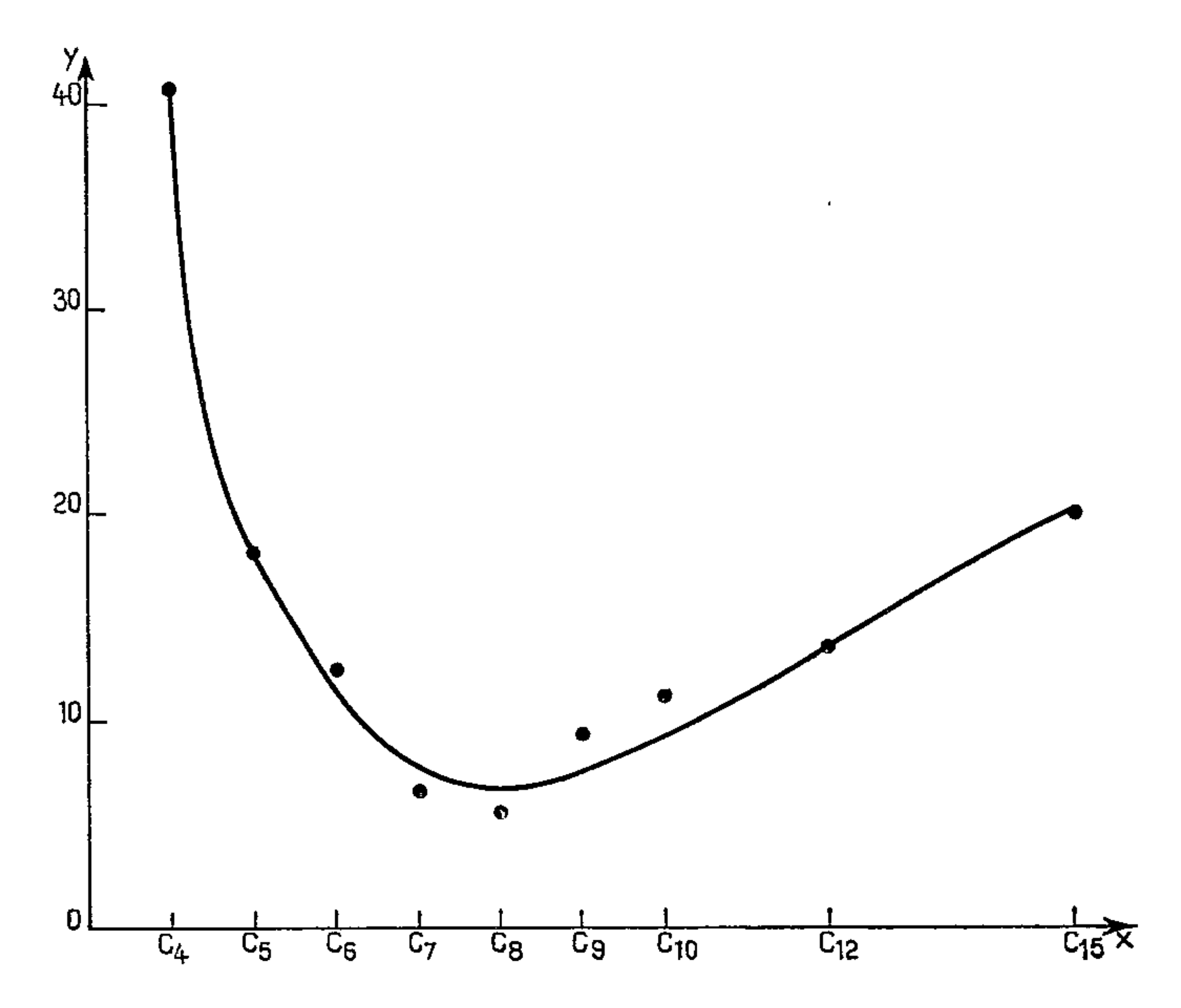
(1) J. BLOUIN et E. PEYNAUD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4521.

(*Station agronomique et œnologique de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

TOXICOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Gradient de toxicité des cyclanones.*
Note (*) de Mme **Denise Caujolle** et M. **Fernand Caujolle**, présentée par M. René Fabre.

Pour le Rat et la Souris, la toxicité des cyclanones de C_4 à C_{15}, n'est pas une fonction linéaire de la masse moléculaire; elle passe par un maximum nettement accusé pour la cycloheptanone et la cyclooctanone.

L'étude expérimentale de la toxicité des cyclanones autres que la cyclohexanone [(1), (2)] et ses dérivés [(3), (4)] est relativement peu avancée. Afin de reconnaître les relations pouvant exister entre la richesse carbonée des cyclanones et leur agressivité, nous avons étudié, suivant des méthodes déjà exposées (4), la toxicité des cyclanones en C_4, C_9, C_{10}, C_{12} et C_{15};



Variation des indices d'agressivité des cyclanones.
y, indices d'agressivité en millimoles par kilogramme;
x, richesse carbonée des cyclanones.

les résultats ont été confrontés avec ceux antérieurement acquis (4) dans les mêmes conditions avec les termes en C_5, C_6, C_7 et C_8.

Les résultats obtenus par voie intrapéritonéale sur 982 souris Swiss, de 22 à 25 g, ne font apparaître aucune différence significative entre mâles et femelles. L'évolution des caractéristiques de toxicité (réunies dans le tableau I) en fonction de la richesse carbonée présente des minimums pour la cyclooctanone; le graphique ci-dessus met en évidence les variations de l'indice d'agressivité exprimé en millimoles par kilogramme par rapport à la richesse carbonée de C_5 à C_{15} (calculs statistiques de

TABLEAU I.

Toxicité des cyclanones (Souris, voie intrapéritonéale).

	Cyclanones en								
	C_4.	C_5.	C_6.	C_7.	C_8.	C_9.	C_{10}.	C_{12}.	C_{15}.
Dose maximale jamais mortelle en 24 h (mM/kg)	21,4	14,18	12,2	4,0	2,8	6,42	8,63	10,98	11,25
Dose minimale toujours mortelle en 24 h (mM/kg)	51,7	29,6	16,3	9,8	8,7	13,64	17,53	21,97	>35
DL_{50} 24 h (mM/kg)	41	23,2	13,8	6,7	5,8	9,8	12,01	15,05	–
Dose infraléthale (mM/kg)	21,4	11,9	6,10	4,0	2,4	6,42	8,63	10,98	8,92
Dose minimale toujours mortelle (mM/kg)	51,1	23,8	16,3	9,8	8,7	13,64	16,23	16,92	>35
Temps de crise	24 h	6 j	4 j	6 h	6 h	4 j	3 j	3 j	4 j
Indice d'agressivité en g/kg	2,88	1,53	1,23	0,75	0,74	1,32	1,75	2,51	4,77
Indice d'agressivité en mM/kg	41	18,2	12,5	6,7	5,8	9,42	11,36	13,79	21,29

TABLEAU II.

Toxicité des cyclanones (Souris, voie entérale).

	Cyclanones en								
	C_4.	C_5.	C_6.	C_7.	C_8.	C_9.	C_{10}.	C_{12}.	C_{15}.
Dose maximale jamais mortelle en 24 h (mM/kg)	27,0	13,86	14,43	8,92	7,93	5,36	9,18	17,44	≧45
Dose minimale toujours mortelle en 24 h (mM/kg)	68,0	29,76	40,81	22,50	26,66	27,07	>36,75	>43,95	>45
DL_{50} 24 h (mM/kg)	49,14	21,66	28,37	16,25	10,03	11,78	22,07	38,07	–
Dose infraléthale (mM/kg)	27,0	13,86	14,43	8,92	7,93	5,36	9,18	17,44	≧45
Dose minimale toujours mortelle (mM/kg)	68,0	29,76	40,81	22,50	26,66	21,43	36,75	>43,95	>45
Temps de crise	18 h	2 j	2 j	3 j	2 j	5 j	2 j	2 j	–
Indice d'agressivité en g/kg	3,44	1,76	2,70	1,75	1,31	1,30	2,81	5,98	–
Indice d'agressivité en mM/kg	49,14	20,95	27,55	15,62	10,39	9,28	18,25	32,86	–

TABLEAU III.

Toxicité des cyclanones (Rat, voie intrapéritonéale).

	Cyclanones en							
	C_4.	C_5.	C_6.	C_7.	C_8.	C_9.	C_{10}.	C_{12}.
Dose maximale jamais mortelle en 24 h (mM/kg)	8,50	7,07	5,10	6,43	2,38	3,57	4,12	16,48
Dose minimale toujours mortelle en 24 h (mM/kg)	42,86	23,80	14,49	8,92	6,75	7,14	10,98	20,77
DL_{50} 24 h (mM/kg)	17,14	13,93	9,08	7,77	5,16	6,43	7,69	–
Dose infraléthale (mM/kg)	8,50	2,97	5,10	6,43	2,38	3,57	4,12	10,88
Dose minimale toujours mortelle (mM/kg)	42,86	14,15	14,49	8,92	6,75	7,14	10,98	20,77
Temps de crise	7 j	12 j	3 j	1 j	3 h	5 j	4 j	3 j
Indice d'agressivité en g/kg	0,96	0,53	0,84	0,87	0,65	0,79	1,27	3,16
Indice d'agressivité en mM/kg	13,71	6,31	8,57	7,77	5,16	5,64	6,98	17,36

M[lle] Moulas). Par voie entérale, des résultats similaires ont été obtenus, l'agressivité étant maximale pour les termes en C_8 et en C_9; la toxicité de la cyclopentadécanone, très réduite, n'a pu être déterminée avec exactitude (tableau II).

Des déterminations identiques ont été réalisées sur 680 rats Wistar, des deux sexes, de 190 ± 10 g, soit par voie intrapéritonéale (solution dans l'huile d'olive neutralisée), (tableau III), soit *per os*, à la sonde œsophagienne (pures ou en solutions huileuses), toutefois la faible toxicité des produits considérés n'a pas permis, en raison des quantités réduites de cyclanones en C_9, C_{10} et C_{15} dont nous disposions, de réaliser des déterminations systématiques. Par voie intrapéritonéale, le maximum de toxicité se manifeste pour le Rat comme pour la Souris avec la cyclooctanone.

La symptomatologie des intoxications est voisine pour les deux espèces; tandis qu'à faible dose les cyclanones sont légèrement excitantes, aux doses toxiques, voisines de la DL_{50}, ces cyclanones déterminent de la torpeur, de la prostration, avec chute du tonus musculaire, mais maintien de la sensibilité à la douleur et accélération respiratoire. La cyclooctanone se distingue par la sévérité des symptômes qu'elle détermine : les sujets, stupéfiés, peuvent présenter un catatonus de la queue, accompagné ou non de convulsions; après des phases d'accélération respiratoire, ils succombent au cours d'une apnée terminale. Les cétones à grands cycles (C_{10} à C_{15}), à faibles doses, provoquent une agitation intense, avec fréquemment catatonus de la queue.

On observe au cours des intoxications par les cyclanones, même à doses inférieures à l'infraléthale par voie intrapéritonéale, des hypothermies intenses (chutes pouvant atteindre 12°), et durables (plusieurs heures); à des doses très réduites, les cyclanones étudiées renforcent considérablement le pouvoir hypnotique de l'hexobarbital.

Les temps de crise sont minimaux pour les termes en C_6, C_7 et C_8. Les rescapés s'alimentent bien et récupèrent rapidement une motricité normale.

Des examens anatomopathologiques ont été pratiqués par M[lle] Voisin, soit sur des animaux sacrifiés, soit sur des animaux ayant succombé spontanément; ils n'ont mis en évidence aucune signature anatomopathologique spécifique, mais des lésions d'hépatite dégénérative, de tubulonéphrite proximale et plus rarement de la pancréatite nécrosante.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) FILIPI, *Arch. d. Farmacol. Sperim.*, 18, 1914, p. 178 et 193.
(2) FABRE, TRUHAUT et PERON, *Arch. d. Mald. prof.*, 13, 1952, p. 437.
(3) CAUJOLLE, COUTURIER, ROUX et GASC, *Comptes rendus*, 236, 1951, p. 529.
(4) CAUJOLLE et ROUX, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 680.
(5) F. CAUJOLLE, D. CAUJOLLE et J.-L. FOULQUIER, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2245.

(Centre de Recherches sur les Toxicités, C. N. R. S., 205, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.)

CANCÉROLOGIE. — *Lésions nucléolaires précoces provoquées par l'aflatoxine dans les cellules hépatiques du Rat.* Note (*) de MM. **Wilhelm Bernhard, Charles Frayssinet**, M[lles] **Christiane Lafarge** et **Éliane Le Breton**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Administrée à des rats 36 h après hépatectomie partielle, l'aflatoxine B_1 provoque des lésions sélectives au niveau des nucléoles des hépatocytes. Ces lésions, visibles 30 mn après l'injection sont caractérisées par une ségrégation des constituants macromoléculaires du corps nucléolaire, semblable à celle obtenue par l'actinomycine D et d'autres substances. Les altérations cytoplasmiques sont tardives : perte du glycogène, diminution du nombre des ribosomes, tuméfaction des mitochondries, apparition de lysosomes. Tous ces changements structuraux peuvent être réversibles.

On sait que l'aflatoxine est un toxique métabolisé par l'*Aspergillus flavus*, moisissure qui peut contaminer des tourteaux d'arachide. Administrée à des doses élevées, cette toxine cause des lésions nécrotiques étendues du foie, chez des animaux divers, mais peut agir comme un cancérigène très puissant pour de très faibles doses [(1) à (7)].

Au cours d'études biochimiques entreprises pour élucider le mécanisme d'action, certains d'entre nous ont montré que l'aflatoxine B_1 administrée à des doses ne provoquant aucun accident de toxicité aiguë chez le Rat normal adulte, agit comme inhibiteur de l'hypertrophie compensatrice qui suit une hépatectomie partielle. Cette inhibition n'est pas due à une action sur le mécanisme des mitoses, mais à un arrêt des synthèses qui précèdent ces mitoses (8).

Les synthèses d'acides nucléiques semblent être atteintes les premières; 30 mn d'action de la toxine suffisent pour arrêter celle du RNA d'une façon significative. Pour des temps d'action plus longs, on observe une diminution de la teneur par noyau en RNA nucléaire, bien que le RNA continue à incorporer le précurseur à un taux non négligeable, ce qui laisse supposer que les synthèses des différents types de RNA sont inhibées à des taux différents (9). La synthèse du DNA est inhibée en même temps que celle du RNA, cependant *in vitro*, les systèmes enzymatiques polymérisant ou dégradant le DNA ont conservé leur activité (10). L'ensemble de ces résultats biochimiques permet de penser que l'action de l'aflatoxine est proche de celle de l'actinomycine D.

La présente étude concerne l'analyse ultrastructurale des lésions précoces provoquées par l'aflatoxine B_1.

Matériel et méthodes. — Un nombre total de 46 rats mâles de la souche Wistar ont été utilisés pour cette expérience, dont 14 contrôles. Ces animaux nourris au régime équilibré de Le Breton (11) pesaient entre 100 et 200 g; 36 h avant l'expérience, tous subirent une hépatectomie partielle selon

Higgins et Anderson dans le but de faire agir la toxine sur des cellules en pleine activité synthétique. L'aflatoxine utilisée est de l'aflatoxine B_1 cristallisée qui nous a généreusement été donnée par les Laboratoires de Recherches Unilever à Vlaardingen. Elle est administrée par injection intrapéritonéale en solution dans le propylène glycol, à la dose de 500 μg/kg. Nous avons réalisé trois séries expérimentales successives, comportant plusieurs lots de 2 à 3 rats. Les animaux ont été sacrifiés 30 h après l'opération, l'injection de toxine étant faite 12 h, 2 h, 1 h, 30 mn ou 15 mn avant le sacrifice. Pour deux lots seulement, l'injection était faite 36 h après l'ablation et les rats sacrifiés 4 jours plus tard. De petits fragments de foie sont fixés 15 mn à la glutaraldéhyde 1,5 % tamponnée au phosphate, puis postfixés à l'acide osmique à 2 % et inclus à l'Epon selon le procédé habituel. Les coupes ultrafines sont colorées 30 mn à l'acétate d'uranyle, puis 10 mn au citrate de plomb.

L'examen est effectué au microscope électronique Siemens Elmiskop I à 80 kV.

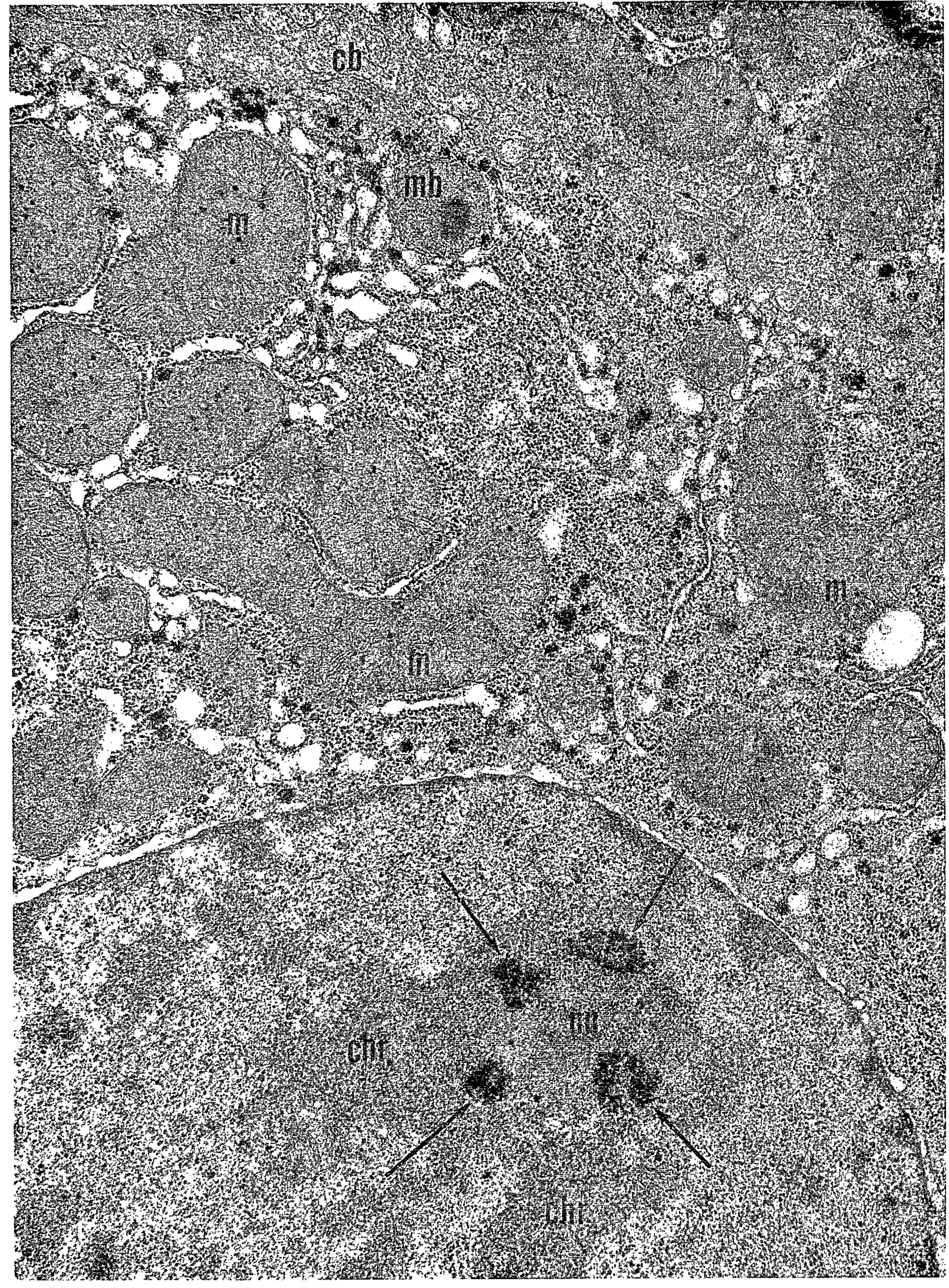
Résultats. — Les seules lésions ultrastructurales visibles pendant les premières heures de notre expérience sont localisées au niveau du nucléole. Elles apparaissent entre 15 et 30 mn après l'injection de la toxine (*fig.* 1). L'architecture normale de cet organite a complètement disparu. La structure réticulaire habituelle du nucléolonéma (*fig.* 2) fait place à un corps compact à l'intérieur duquel on distingue plusieurs zones (*fig.* 1, 3) : *a*, une portion composée de granules dont le diamètre moyen est de l'ordre de 150 Å; *b*, une zone composée de fines fibrilles d'un diamètre de 50 à 80 Å; *c*, une zone claire homogène ou finement fibrillaire de dimension toujours plus réduite et beaucoup moins contrastée que les deux précédentes. Autour du corps nucléolaire apparaît la chromatine associée dont l'aspect semble inchangé. Enfin, beaucoup de nucléoles renferment des mottes isolées ou multiples d'une substance très contrastée et d'aspect réticulaire, localisées en général à la périphérie du corps nucléolaire. L'aspect de la structure fine du nucléole ne varie guère pendant les premières 24 h, mais sa taille diminue. Suivant l'incidence de la coupe, les zones *a*, *b* et *c* peuvent être

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1. — Cellule hépatique, 30 mn après l'injection d'aflatoxine. Lésion nucléolaire (« ségrégation ») bien visible. Le reste du noyau et le cytoplasme ne sont pas touchés. Chr, chromatine; nu, nucléole; → substance contrastée; m, mitochondries; mb, « microbody »; cb, canalicule biliaire. (G × 15 000.)

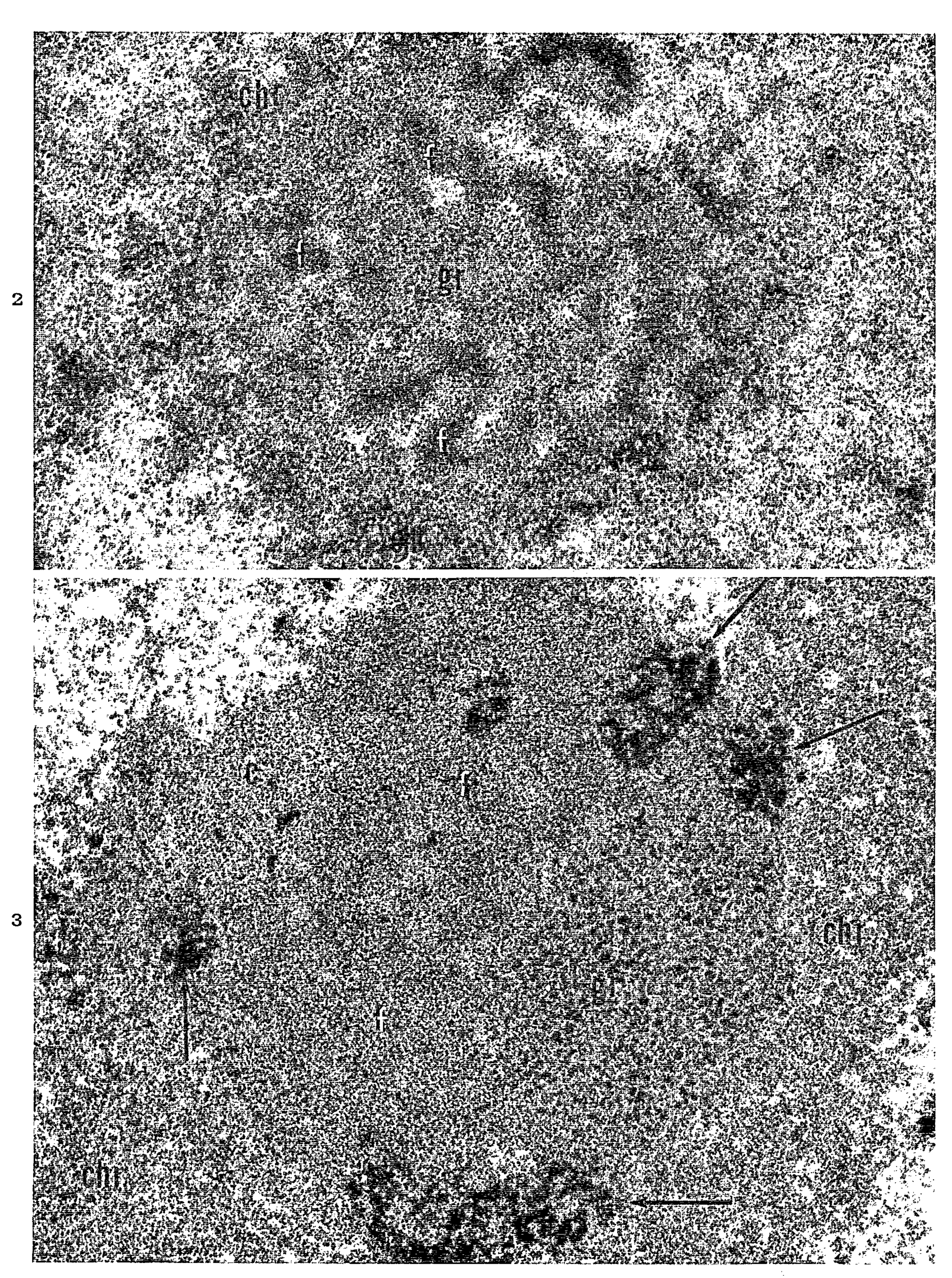
Fig. 2. — Nucléole d'un hépatocyte normal. Portions granulaires (gr) et fibrillaires (f) du nucléolonéma en réseau; Chr, chromatine associée. (G × 30 000.)

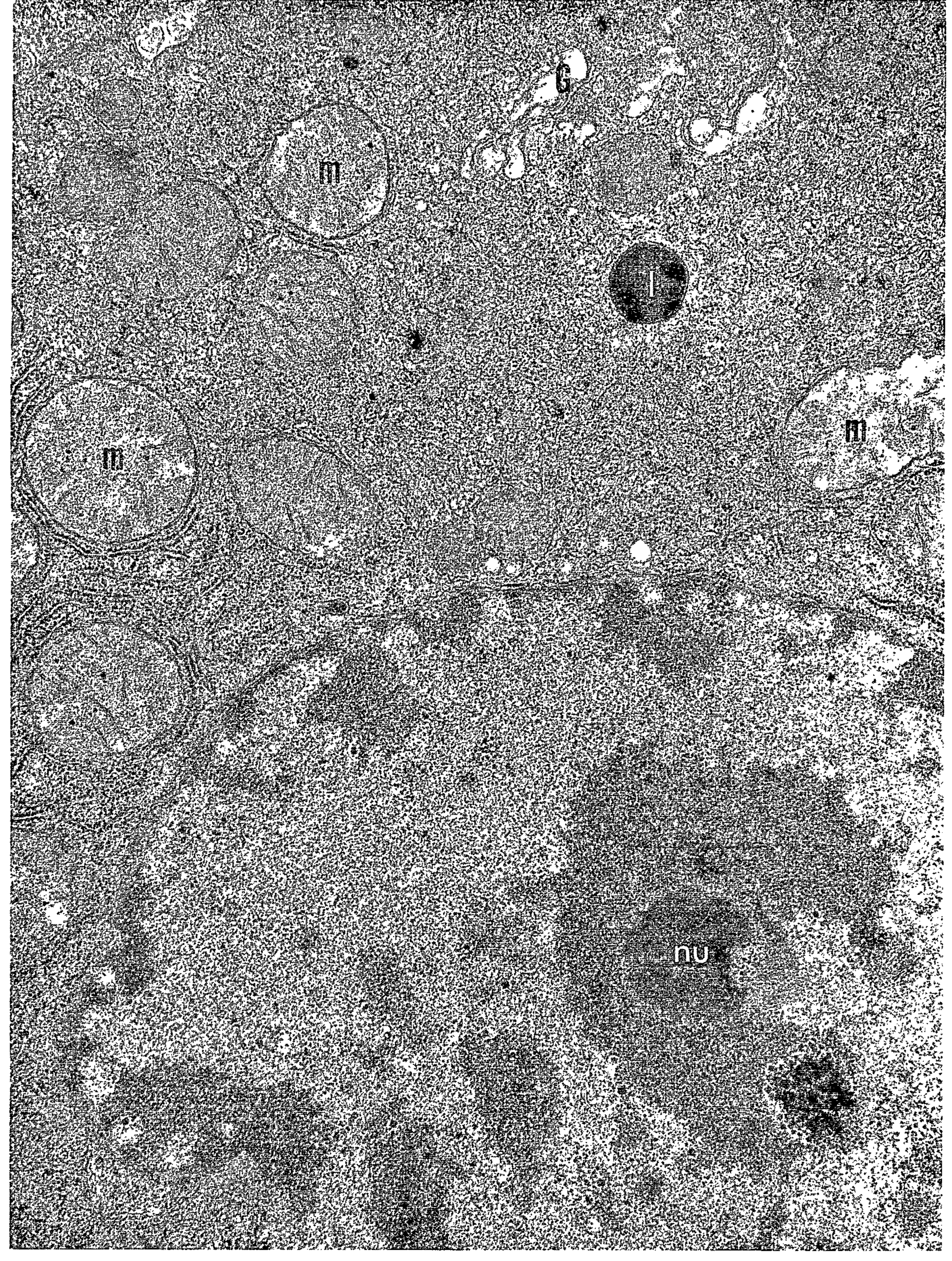
Fig. 3. — Nucléole d'un hépatocyte, 1 h après le traitement. Ségrégation des constituants normaux du corps nucléolaire en trois zones compactes : granulaire (gr), fibrillaire (f) et « claire » (c). Chr, chromatine associée; → substance contrastée. (G × 60 000.)



1

Planche II.





4

5

6

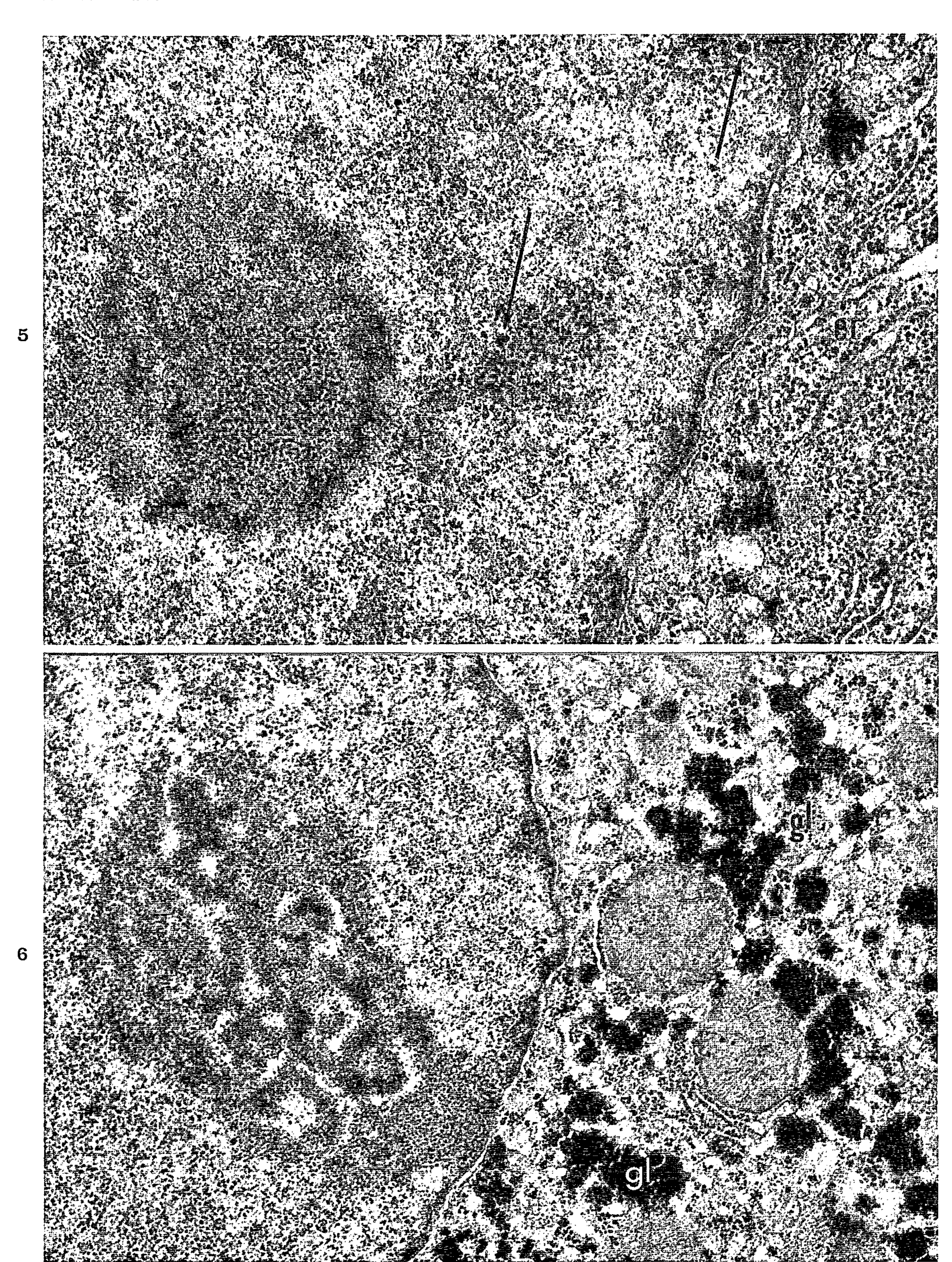


Fig. 4. — Cellule hépatique, 12 h après le traitement. Lésion nucléolaire très prononcée. Dans le cytoplasme, peu de ribosomes, mitochondries (m) tuméfiées; l, inclusion lipidique; G, Golgi. (G × 15 000.)

Fig. 5. — Portion d'une cellule hépatique, 24 h après le traitement. Régénération de la structure nucléolaire et de l'ergastoplasme en cours. → grains périchromatiniens; er, ergastoplasme. (G × 30 000.)

Fig. 6. — Portion d'une cellule hépatique, 4 jours après le traitement. Le nucléole et le cytoplasme sont redevenus normaux; gl, glycogène. (G × 30 000.)

plus ou moins étendues. La substance contrastée, par contre, tend à disparaître plusieurs heures après le traitement. Quant aux lésions cytoplasmiques, elles sont plus tardives et varient considérablement d'une cellule à l'autre. Elles sont visibles chez certains animaux après 2 h mais bien plus prononcées vers la 10e heure (*fig.* 4). On observe la disparition du glycogène, une chute considérable du nombre des ribosomes libres et l'ergastoplasme lamellaire est plus rare. Les mitochondries sont tuméfiées et de nombreux lysosomes ou cytolysomes sont présents dans beaucoup de cellules. Le cytoplasme d'autres hépatocytes, à l'intérieur du même lobule peut paraître presque intact tandis que la totalité des nucléoles est touchée. Toutes ces lésions peuvent être réversibles. Dans nos conditions expérimentales la régénération de la structure nucléolaire normale est ébauchée 24 h après l'injection (*fig.* 5). Les nucléoles sont entièrement normaux après 4 jours (*fig.* 6) et ne se distinguent plus des contrôles (*fig.* 2). Parallèlement, le cytoplasme régénère également. Les recherches en cours montreront si à cette régénération morphologique correspond une reprise des synthèses.

Discussion. — Les altérations nucléolaires décrites ci-dessus sont semblables à celles observées avec la nitroquinoline-N-oxyde (12), l'actinomycine D [(13), (14), (15)] et la mitomycine C (16). Dans tous les cas, les constituants normaux du nucléole, fibrilles (*a*) et granules (*b*) contenant du RNA ainsi que les protéines de la matrice nucléolaire (*c*) se séparent et s'agrègent en zones distinctes (13). Nous proposons le terme de *ségrégation nucléolaire* pour désigner ce phénomène qui donne lieu à une entité morphologique bien caractérisée (12). Quant à l'apparition de la substance contrastée, elle a été plus rarement observée dans les cellules traitées à la mitomycine C, et jamais après traitement à l'actinomycine D. Sa signification nous est inconnue. Nous pensons que la *ségrégation nucléolaire* est l'expression morphologique de troubles profonds de la fonction nucléolaire, notamment en ce qui concerne le métabolisme de deux types d'acides nucléiques. Les images ultrastructurales obtenues ici, rapprochées de la précoce inhibition des synthèses nucléiques constatée précédemment [(9),(10)] constituent un argument cytologique important en faveur de l'idée que les lésions cytoplasmiques (17) ne sont que la conséquence tardive des

inhibitions de la synthèse nucléolaire. Les recherches actuellement en cours devraient nous permettre de savoir dans quelle mesure cette action est comparable à celle de l'actinomycine D.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) R. SCHOENTHAL, *Brit. J. Cancer*, 15, 1961, p. 812-815.

(2) M. L. LANCASTER, F. P. JENKINS et J. McL PHILP, *Nature*, 192, 1961, p. 1095-1096.

(3) E. LE BRETON, CH. FRAYSSINET et J. BOY, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 784-786.

(4) F. DICKENS et H. E. H. JONES, *Brit. J. Cancer*, 17, 1964, p. 691-698.

(5) J. M. BARNES et W. H. BUTLER, *Nature*, 202, 1964, p. 1016.

(6) A. LACASSAGNE, G. RUDALI, P. FUSEY et L. SALES, *Bull. Cancer*, 51, 1964, p. 421-431.

(7) C. RICHIR, M. MARTINEAUD, J. TOURY et H. DUPIN, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 1375-1379.

(8) CH. FRAYSSINET, CH. LAFARGE, A.-M. DE RECONDO et E. LE BRETON, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2143-2146.

(9) CH. LAFARGE, CH. FRAYSSINET et A.-M. DE RECONDO, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 26 février 1965 (sous presse).

(10) A.-M. DE RECONDO, CH. FRAYSSINET, CH. LAFARGE et E. LE BRETON, *Biophys. Biochim. Acta*, 1965 (à paraître).

(11) E. LE BRETON, *Voeding*, 16, 1955, p. 373-375.

(12) R. C. REYNOLDS, P. O'B. MONTGOMERY et D. H. KARNEY, *Cancer Res.*, 23, 1963, p. 535-538.

(13) G. I. SCHOEFL, *J. Ultrastr. Res.*, 10, 1964, p. 224-243.

(14) R. C. REYNOLDS, P. O'B. MONTGOMERY et B. HUGHES, *Cancer Res.*, 24, 1964, p. 1269-1278.

(15) A. M. JEZEQUEL et W. BERNHARD, *J. Microscopie*, 3, 1964, p. 279-296.

(16) K. LAPIS et W. BERNHARD, *Cancer Res.*, 25, 1965, p. 628-645.

(17) J. J. THERON, N. LIEBENBERG et H. J. B. JOUBERT, *Nature*, 206, 1965, p. 908-909.

(*Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse du C. N. R. S.* et *Institut de Recherches sur le Cancer du C. N. R. S.*, B.P. 8, *Villejuif, Seine.*)

CANCÉROLOGIE. — *Intérêt du dosage de la « malignolipine » dans le diagnostic biologique des néoplasies malignes* [1]. Note (*) de M. **René Saracino**, Mlle **Odile Rancillac**, MM. **Paul Gabay** et **Jacques Sylvain Bourdin**, présentée par M. Henri Bénard.

430 dosages de malignolipine ont été effectués, d'une part chez 126 cancéreux dont 70 avant tout traitement, d'autre part chez 70 témoins comprenant 18 sujets bien portants et 52 malades non cancéreux. Le taux moyen de malignolipine est significativement plus élevé chez les cancéreux que chez les témoins sains et les malades non cancéreux; cette augmentation n'a toutefois qu'une valeur statistique, certains sujets cancéreux montrant un taux faible ou nul.

En 1957, Kosaki et coll. [2] ont isolé des tumeurs malignes humaines, un phospholipide composé de spermine, choline, acide phosphorique, acide gras, qu'ils ont appelé malignolipine et qu'ils n'ont pas retrouvé dans les tissus sains. Par la suite, ils ont décrit une technique pour la détection de la malignolipine dans le sang [[3], [4]]. Ces auteurs concluent que la présence de cette substance est « spécifique des tumeurs malignes, et aussi que la détection de la malignolipine dans le sang est une excellente méthode pour le diagnostic du cancer, spécialement en ses stades précoces de développement » [5]. Il nous a semblé intéressant de préciser la portée de ces travaux dans le domaine de la clinique, étant donné les divergences d'opinion qui se sont manifestées sur ce sujet dans la littérature mondiale.

Méthode. — La technique utilisée est étroitement inspirée de celle de Kosaki. Elle en diffère cependant par un point important. Kosaki d'une part [6], des auteurs italiens d'autre part [[7], [8]], présentent leurs résultats sous la forme de « positifs » ou « négatifs » sans préciser quantitativement leur valeur. Il nous a semblé qu'il pouvait y avoir intérêt à remplacer cette appréciation qualitative par une mesure au spectrophotomètre.

Le principe de la méthode consiste à précipiter la malignolipine par l'acide picrique. Après purification le précipité de picrate de malignolipine est dissous dans l'alcool et l'on mesure son absorption au spectrophotomètre dans la zone ultraviolette. Le maximum d'absorption se trouve à $\lambda = 358$ mμ. L'expérience nous a montré que des colorations parasites développées par les réactifs n'étaient pas négligeables et qu'il convenait d'en tenir compte par l'utilisation d'un blanc intégral.

Résultats. — Le taux de malignolipine trouvé chez les sujets non cancéreux est le plus souvent faible ou nul. Les résultats sont bien groupés et les écarts types peu importants. Pour l'ensemble des témoins, nous avons trouvé un taux moyen de malignolipine de $0,174 \pm 0,023$ mg pour 100 ml de sang total (tableau I).

TABLEAU I.

Taux moyen de malignolipine, en milligramme pour 100 ml de sang total chez les sujets témoins.

Sujets.	Taux moyen de malignolipine (mg/100 ml.)	Écart-type de la moyenne $\frac{s}{\sqrt{n}}$.
Témoins sans affection apparente (18)...............	0,160	0,044
Témoins malades non cancéreux (52)...............	0,179	0,027
Ensemble des témoins (70).........................	0,174	0,023

Le taux moyen s'est élevé, par contre, à 0,786 ± 0,104 mg pour 100 ml pour l'ensemble des cancéreux avant tout traitement.

La comparaison entre les deux moyennes par le test de Student-Fisher montre une différence hautement significative avec :

$$t = 5,32, \qquad P < 0,001.$$

Nous avons recherché s'il existait une différence entre les divers types histologiques de cancers. Le tableau II réunit les nombres trouvés dans les épithéliomas malpighiens, les épithélioma glandulaires, les sarcômes et hémopathies malignes.

TABLEAU II.

Taux moyen de la malignolipine en milligrammes pour 100 ml chez les sujets cancéreux avant tout traitement.

Lésions.	Taux moyen.	Variance.	Écart-type de la distribution s.	Écart-type de la moyenne $\frac{s}{\sqrt{n}}$.
Épithéliomas malpighiens (34)..........	0,818	0,936	0,967	0,166
Épithéliomas glandulaires (28)..........	0,673	0,171	0,413	0,079
Sarcomes et hémopathies malignes (8)...	1,053	2,968	1,720	0,610
Ensemble des cancéreux (70)............	0,786	0,873	0,934	0,104

Nous n'avons pas retrouvé de différence significative entre les moyennes en ce qui concerne les épithéliomas malpighiens et glandulaires. Par contre, la moyenne des sarcomes et hémopathies malignes s'est montrée significativement plus élevée que celle des autres types de cancers. En ce qui concerne la dispersion, on peut noter sur le tableau II que l'écart-type de la distribution est plus élevé dans les épithéliomas mapighiens que dans les épithéliomas glandulaires; le rapport des variances est significatif. La dispersion est particulièrement grande dans les sarcomes et hémopathies malignes dont la variance est très supérieure à celle trouvée pour les autres cancers.

L'étude de la répartition des cancéreux et des témoins par tranches de valeur de malignolipine montre qu'il existe dans la première tranche de 0 à 0,100 mg, 37 témoins contre 9 cancéreux et dans la tranche supérieure à 0,600 mg, un seul témoin contre 34 cancéreux (tableau III).

TABLEAU III.

Étude de la répartition des témoins et des cancéreux en fonction des tranches de valeur de malignolipine.

Malignolipine (mg/100 ml).	Témoins.	Sujets cancéreux.
0 à 0.100	37	9
0.101 à 0,600	32	27
0,600 et au-delà	1	34
TOTAL :	70	70

En ce qui concerne la valeur spécifique d'un taux élevé de malignolipine nous avons été conduits à dissocier dans nos 70 témoins, les témoins absolument sains (18) et les témoins atteints d'une affection non cancéreuse (52). Nous avons trouvé comme le montre le tableau I dans le premier cas un taux moyen de 0,160 mg pour 100 ml, dans le second cas un taux moyen de 0,179 mg pour 100 ml; les deux moyennes peuvent être considérées comme identiques.

Nous n'avons pas trouvé de variation du taux moyen de malignolipine en fonction du caractère plus ou moins évolutif des tumeurs.

Discussion. — La technique de dosage de la malignolipine est longue et minutieuse, la valeur de ses résultats a été diversement appréciée. Kamat [10] n'a pu retrouver la malignolipine dans les tumeurs humaines et animales. Les taux de picrate de malignolipine « ne sont pas » pour Hill [11] « spécialement différents chez les malades cancéreux et non cancéreux », mais sa statistique ne porte que sur 17 cancers.

Par contre, Albertini, Della Volpe et Merli, en 1962 [7], ont présenté une série homogène de résultats concernant 49 témoins et 100 malades non cancéreux, où le test a toujours été négatif et 120 cancéreux où le test a toujours été positif. Ansaldi, Balocco et Baratono [8] ont décrit 6 cas de leucémie de l'enfant où le test devenait négatif lors des améliorations cliniques et hématologiques.

Nos recherches personnelles nous ont montré que seul un témoin a présenté un taux supérieur à 0,600 mg pour 100 ml. Encore s'agissait-il d'une malade atteinte d'une tumeur bénigne du sein chez laquelle « sans qu'il y ait de signe évident de malignité » on notait une « importante hyperplasie épithéliale ». Chez les cancéreux, le taux de malignolipine s'élève jusqu'à 5,555 mg pour 100 ml et dépasse dans 27 cas sur 70 le taux supérieur atteint par les témoins. Un taux élevé de malignolipine est donc un argument en faveur du diagnostic de néoplasie maligne. Cette élévation n'a toutefois qu'une valeur statistique, certains sujets cancéreux montrant un taux faible où nul.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) Ce travail a bénéficié d'une bourse de recherches de la Caisse Régionale de Sécurité Sociale de Paris.

(2) T. Kosaki, T. Ikeda, Y. Kotani, S. Nakagawa et T. Saka, *Science*, 127, 1958, p. 1176; présenté à la 30e Assemblée Annuelle de la Société Japonaise de Biochimie à Kyoto, le 14 juillet 1957.

(3) T. Kosaki et S. Nakagawa, *Proc. Japan Acad.*, 34, 1958, p. 293-294.

(4) T. Kosaki, S. Nakagawa et T. Saka, *Proc. Japan Acad.*, 36, 1960, p. 366-369.

(5) T. Kosaki, S. Nakagawa, T. Saka, Y. Kotani et K. Muraki, *Mie M. J.*, 10, 1960, p. 201-212.

(6) T. Kosaki, S. Hasegawa, Y. Kotani, S. Nakagawa, N. Uezumi, M. Fujimura, T. Saka et K. Muraki, *Proc. Japan Acad.*, 36, 1960, p. 516-520.

(7) E. Albertini, R. Della Volpe et G. Merli, *Minerva Medica*, 53, no 38, 1962, p. 1466-1478.

(8) M. Ansaldi, A. Balocco et S. Baratono, *Minerva Pediatrica*, 15, no 11, 1963, p. 355-359.

(9) J. H. Hill, *Cancer*, 16, 1963, p. 542-544.

(10) V. B. Kamat, *Nature*, 196, no 4860, 1962, p. 1206.

(Centre René Huguenin de lutte contre le cancer,
5, rue Gaston-Latouche, Saint-Cloud, Seine-et-Oise.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 AOUT 1965.

PRÉSIDENCE DE M. MAURICE ROY.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Georges Bouligand** offre en hommage à l'Académie « *Introduction à l'étude comparée du recours au calcul et du recours au raisonnement direct dans les problèmes de géométrie* » et *La Revue générale des sciences* (*de ses débuts au temps présent*), t. LXXII, n°s 3-4, 1965.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la correspondance :

1° *Publications du séminaire de géométrie de l'Université de Neuchâtel*, par H. Milicer Gruzewska et Sophie Piccard;

2° *Sur les bases du groupe symétrique*, par Sophie Piccard.

A 15 h 20 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET

Sur la proposition de M. **Alfred Fessard**, au nom du **Comité national français des sciences physiologiques**, les trois délégués français ayant droit de vote à l'Assemblée générale de l'**Union internationale des sciences physiologiques** qui doit se tenir à Tokyo du 2 au 9 septembre 1965 sont ainsi désignés :

MM. **Alfred Fessard**, **Pierre Dejours** et **Auguste Loubatières**, ces deux derniers en remplacement respectivement de MM. **Maurice Fontaine** et **Charles Kayser**, empêchés.

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

MÉCANIQUE. — *Sur une méthode de détermination des pulsations naturelles de flexion-torsion d'un milieu continu.* Note (*) de M. **Michel Lalanne**, transmise par M. Léopold Escande.

La méthode utilisée dans une Note précédente (1) pour calculer les pulsations naturelles de flexion d'un milieu continu est étendue au cas des pulsations naturelles de flexion-torsion. Les résultats obtenus sont vérifiés, d'une part par comparaison avec les résultats déduits des équations classiques (2), d'autre part expérimentalement.

Nous nous proposons de prévoir les pulsations naturelles d'un milieu continu, vibrant en flexion-torsion. L'axe élastique est une ligne droite supposée horizontale et tel que sa déflexion ne puisse être que verticale. L'influence en flexion, d'une part de la force de cisaillement, d'autre part de l'inertie de rotation est négligée (3).

Le milieu continu de module de Young E, de module de rigidité G est considéré comme constitué de n éléments juxtaposés. Le $k^{\text{ième}}$ élément est caractérisé par : la masse M_k, l'inertie de masse par rapport à l'axe élastique I_{0k}, la longueur L_k, la distance entre l'axe élastique et le centre de gravité d'aire de la surface obtenue en coupant l'élément par un plan perpendiculaire à l'axe élastique l_k, la rigidité de flexion $E.I_k$, la rigidité de torsion $G.J_k$.

Les paramètres afférents à l'extrémité du $k^{\text{ième}}$ élément sont :

T_k, effort tranchant;

C_k, moment fléchissant;

ψ_k, angle de la tangente à la déformée avec la position statique de l'axe élastique prise comme axe des x;

Y_k, élongation verticale;

Γ_k, couple de torsion;

θ_k, angle de torsion autour de l'axe élastique.

Assimilant l'élongation verticale et l'angle de torsion relatifs au milieu d'un élément, respectivement à la demi-somme des élongations verticales et des angles de torsion relatifs aux extrémités de l'élément, supposant

le mouvement harmonique et pratiquant un développement limité pour les divers paramètres, on obtient les relations :

$$T_{k-1} = T_k + \frac{\omega^2}{2}[M_k(Y_{k-1}+Y_k) + M_k.l_k(\theta_{k-1}+\theta_k)],$$

$$C_{k-1} = C_k + T_k.L_k + \frac{L_k\omega^2}{4}[M_k(Y_{k-1}+Y_k) + M_k.l_k(\theta_{k-1}+\theta_k)],$$

$$\psi_{k-1} = \psi_k + \frac{C_k.L_k}{E.I_k} + \frac{T_k.L_k^2}{2E.I_k} + \frac{\omega^2 L_k^2}{12E.I_k}[M_k(Y_{k-1}+Y_k) + M_k.l_k(\theta_{k-1}+\theta_k)],$$

$$Y_{k-1} = Y_k + \psi_k.L_k + \frac{C_k.L_k^2}{2E.I_k} + \frac{T_k.L_k^3}{6E.I_k} + \frac{L_k^3\omega^2}{48E.I_k}[M_k(Y_{k-1}+Y_k) + M_k.l_k(\theta_{k-1}+\theta_k)],$$

$$\theta_{k-1} = \theta_k + \frac{\Gamma_k.L_k}{G.J_k} - \frac{\omega^2 L_k}{4G.J_k}[I_{0k}(\theta_{k-1}+\theta_k) + M_k.l_k(Y_{k-1}+Y_k)],$$

$$\Gamma_{k-1} = \Gamma_k - \frac{\omega^2}{2}[I_{0k}(\theta_{k-1}+\theta_k) + M_k.l_k(Y_{k-1}+Y_k)].$$

A partir de ces six relations, on détermine l'équation matricielle reliant les variables d'ordre $k-1$ aux variables d'ordre k.

$$\{U_{k-1}\} = \boxed{A_k}\,\{U_k\}, \qquad \text{avec} \quad \{U_k\} = \begin{Bmatrix} T_k \\ C_k \\ \psi_k \\ Y_k \\ \Gamma_k \\ \theta_k \end{Bmatrix}.$$

Les termes de la matrice $\boxed{A_k}$ sont :

$A_{11} = 1 + Z_k(D_k + l_k.Q_k)$
$A_{12} = Z_k(G_k + l_k.P_k)$
$A_{13} = Z_k(B_k + l_k.N_k)$
$A_{14} = Z_k(A_k + l_k.R_k)$
$A_{15} = Z_k(F_k + l_k.S_k)$
$A_{16} = Z_k(E_k + l_k.U_k)$

$A_{21} = L_k + W_k(D_k + l_k.Q_k)$
$A_{22} = 1 + W_k(G_k + l_k.P_k)$
$A_{23} = W_k(B_k + l_k.N_k)$
$A_{24} = W_k(A_k + l_k.R_k)$
$A_{25} = W_k(F_k + l_k.S_k)$
$A_{26} = W_k(E_k + l_k.U_k)$

$A_{31} = L_k^2/2E.I_k + X_k(D_k + l_k.Q_k)$
$A_{32} = L_k/E.I_k + X_k(G_k + l_k.P_k)$
$A_{33} = 1 + X_k(B_k + l_k.N_k)$
$A_{34} = X_k(A_k + l_k.R_k)$
$A_{35} = X_k(F_k + l_k.S_k)$
$A_{36} = X_k(E_k + l_k.U_k)$

$A_{41} = D_k$
$A_{42} = G_k$
$A_{43} = B_k$
$A_{44} = A_k - 1$
$A_{45} = F_k$
$A_{46} = E_k$

$A_{51} = -\omega^2(I_{0k}.Q_k + M_k.l_k.D_k)/2$
$A_{52} = -\omega^2(I_{0k}.P_k + M_k.l_k.G_k)/2$
$A_{53} = -\omega^2(I_{0k}.N_k + M_k.l_k.B_k)/2$
$A_{54} = -\omega^2(I_{0k}.R_k + M_k.l_k.A_k)/2$
$A_{55} = 1 - \omega^2(I_{0k}.S_k + M_k.l_k.F_k)/2$
$A_{56} = -\omega^2(I_{0k}.U_k + M_k.l_k.E_k)/2$

$A_{61} = Q_k$
$A_{62} = P_k$
$A_{63} = N_k$
$A_{64} = R_k$
$A_{65} = S_k$
$A_{66} = U_k - 1$

On a posé en effet :

$$a_k = 1 + \frac{I_{\theta k} . L_k \omega^2}{4 G . J_k},$$

$$b_k = 1 - \left(1 - \frac{l_k^2 . M_k . L_k}{4 a_k G . J_k} \omega^2\right) \frac{L_k^3 . M_k \omega^2}{48 E . I_k},$$

$$A_k = \frac{2}{b_k}, \qquad B_k = \frac{L_k}{b_k}, \qquad G_k = \frac{L_k^2}{2 b_k E . I_k}, \qquad D_k = \frac{L_k^3}{6 b_k E . I_k},$$

$$E_k = \frac{M_k . l_k . L_k^3 \omega^2}{24 a_k b_k E . I_k}, \qquad F_k = \frac{M_k . l_k . L_k^4 \omega^2}{48 a_k b_k E . I_k . G . J_k},$$

$$H_k = -\frac{L_k . M_k . l_k \omega^2}{4 a_k G . J_k}, \qquad U_k = \frac{2}{a_k} + H_k E_k, \qquad N_k = H_k B_k, \qquad P_k = H_k G_k,$$

$$Q_k = H_k D_k, \qquad R_k = H_k A_k, \qquad S_k = H_k F_k + \frac{L_k}{a_k G . J_k}, \qquad Z_k = \frac{M_k}{2} \omega^2,$$

$$W_k = \frac{M_k . L_k}{4} \omega^2, \qquad X_k = \frac{L_k^2 . M_k}{12 E . I_k} \omega^2.$$

Le comportement élastique du milieu est caractérisé par le produit des n matrices $\boxed{A_k}$. Les pulsations naturelles sont obtenues en écrivant la compatibilité des conditions aux limites (Y, ψ, θ, nuls pour une extrémité encastrée; Γ, T, C, nuls pour une extrémité libre).

La théorie précédente a été vérifiée à l'aide d'un ordinateur de deux façons :

1. Nous avons comparé les résultats ainsi obtenus avec ceux déduits des équations classiques de flexion-torsion [2] appliquées à un milieu continu dont les caractéristiques M, l, I, J, I_0 sont indépendantes de x.

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(EI \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}\right) + M \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + M . l \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(GJ \frac{\partial \theta}{\partial x}\right) - I_0 \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} - M . l \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = 0.$$

M et I_0 sont ici la masse et l'inertie de masse par rapport à l'axe élastique, pour une longueur unité. Nous cherchons des solutions harmoniques de la forme $y(x, t) = y(x) e^{j\omega t}$, $\theta(x, t) = \theta(x) e^{j\omega t}$, ce qui par élimination conduit pour $y(x)$ et $\theta(x)$ à deux équations différentielles du sixième ordre, identiques, dont nous cherchons les racines de l'équation caractéristique. Les solutions font intervenir douze coefficients qui se réduisent à six, en tenant compte de la relation différentielle entre $y(x)$ et $\theta(x)$.

Les conditions aux limites introduisent six relations entre les coefficients, déduites de :

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0, \quad \frac{\partial^3 y}{\partial x^3} = 0 \quad \text{pour une extrémité libre,}$$

$$\theta = 0, \qquad y = 0, \quad \frac{\partial y}{\partial x} = 0 \quad \text{pour une extrémité encastrée.}$$

Pour que les solutions de $y(x)$ et $\theta(x)$ ne soient pas identiquement nulles, il faut trouver ω tel que le déterminant des coefficients, déduit des conditions aux limites, soit nul.

Une verge encastrée-libre, dont la pulsation naturelle d'ordre 1 ainsi calculée $\omega_{1(s-1)} = 281,45$, a conduit aux résultats suivants (n représentant le nombre d'éléments) :

n.	10.	20.	30.
$\omega_{1(s-1)}$	281,90	281,56	281,50

2. Nous avons étudié une verge encastrée-libre, dont les caractéristiques dépendent de x, vibrant en flexion-torsion et calculé sa pulsation naturelle d'ordre 1.

n.	10.	20.
$\omega_{1(s-1)}$	184,15	184,05

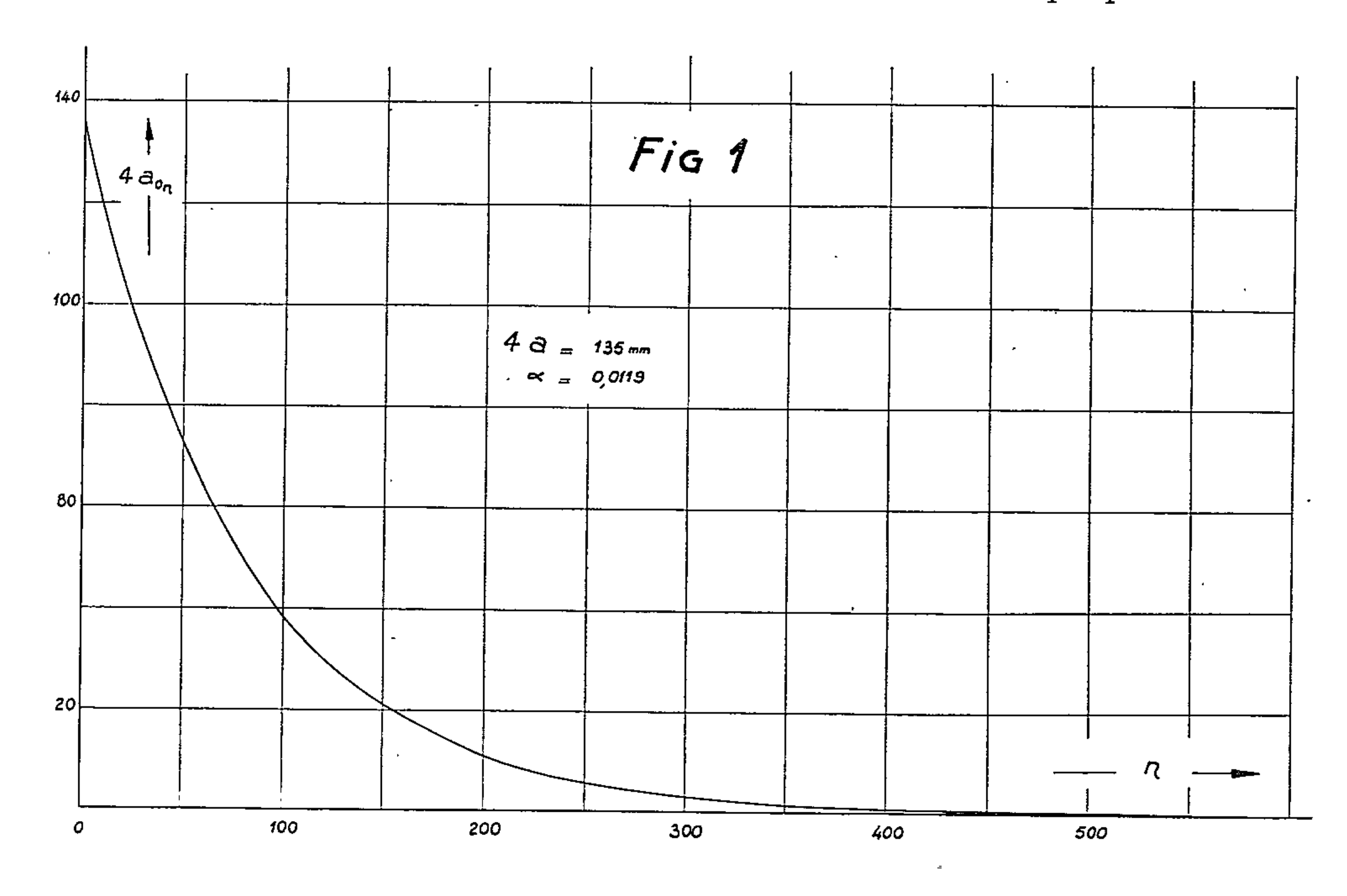
Expérimentalement, nous avons trouvé $\omega_{1(s-1)} = 183,7$.

(*) Séance du 26 juillet 1965.
(1) LALANNE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1075.
(2) FUNG, *The theorie of aeroelasticity*, John Wiley and Sons, 1955, p. 194.
(3) TC HUANG et CS KUNG, *Developments in theoretical and applied mechanics*, vol. 1, p. 59, Plenum-Press, New York, 1963.

(*Institut des Sciences de l'Ingénieur,*
Parc Robert Bentz, Vaudœuvre, Meurthe-et-Moselle.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude expérimentale de l'amortissement d'un clapotis plan au voisinage de la résonance.* Note de M. **Clovis Marcou**, transmise par M. Henri Villat.

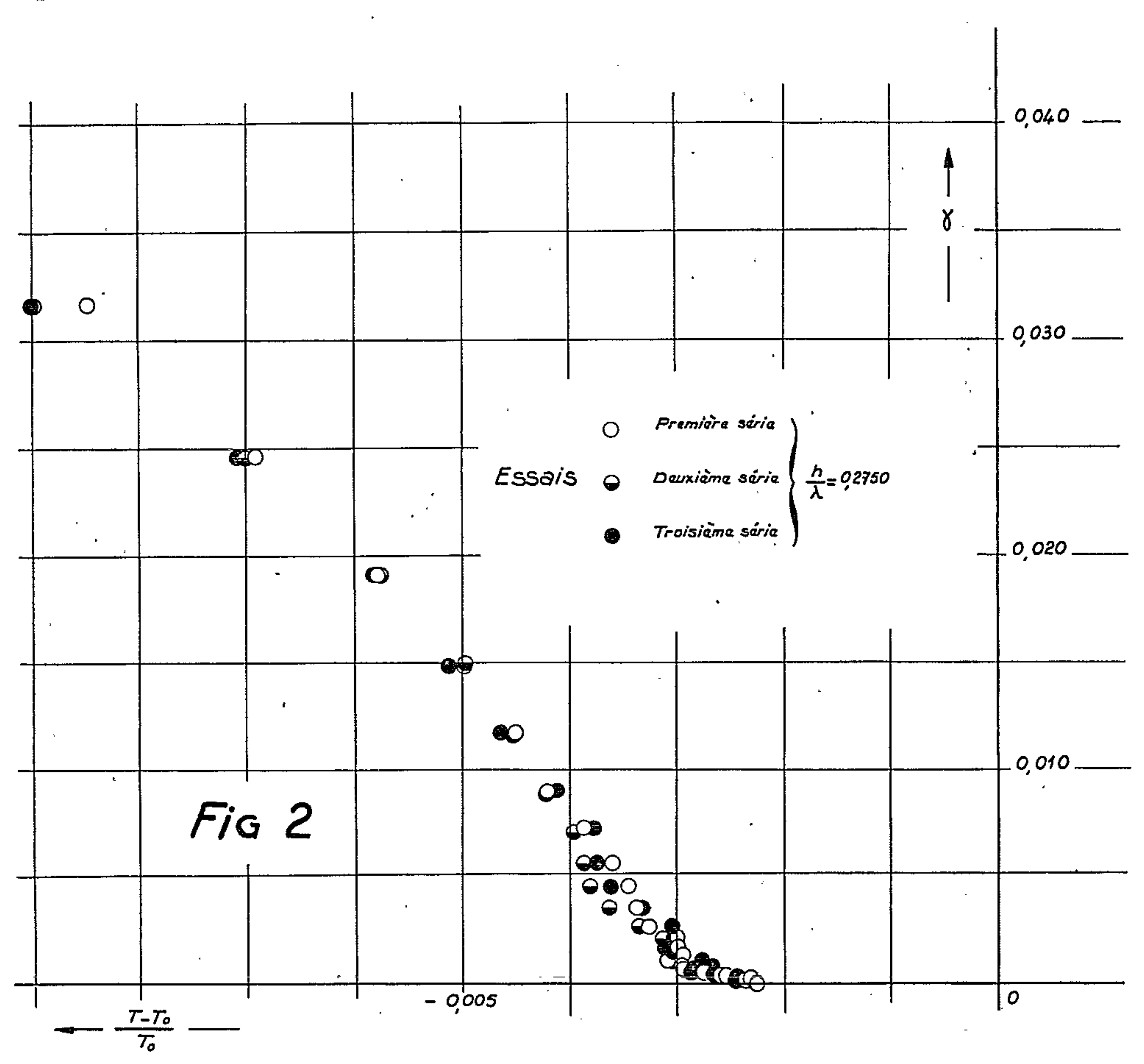
Poursuivant nos recherches expérimentales sur le clapotis [*cf.* (1), (2), (3)], nous nous sommes proposé d'étudier les phénomènes d'amortissement. Les premiers résultats dans cette voie sont de Keulegan [*cf.* (4)]; mais cet auteur a surtout étudié l'influence de la nature des parois de la cuve et celle de la tension superficielle. Nous avons opéré avec des longueurs d'onde et des profondeurs relatives assez grandes pour avoir le droit, semble-t-il, d'attribuer à la viscosité un rôle, sinon prépondérant du



moins essentiel. De plus, les techniques mises en œuvre nous permettent probablement de donner une décimale de plus que (4).

Le procédé utilisé consiste à exciter tout d'abord, au moyen d'un générateur à houle, le mouvement dans une cuve en glace, dont l'une des parois verticales mobile constitue le volet batteur fonctionnant en translation; on arrête ensuite le moteur et l'on enregistre les variations de la dénivellation $4a_0$ entre le creux et la crête, en un ventre de l'oscillation, en fonction du temps (à noter que nous utilisons ici l'amplitude globale de l'oscillation). Nous avons trouvé que la loi d'amortissement expérimentale est assez bien représentée par la formule (cf. *fig.* 1) : $4a_{0n} = 4a\,e^{-\alpha n}$ où $4a$ est l'amplitude globale de l'oscillation origine, $4a_{0n}$ celle de la $n^{\text{ième}}$ oscillation, et où la constante α dépend de la viscosité du liquide,

de la nature des parois [*cf.* (4) pour l'influence de ce facteur], de la hauteur du liquide H au repos et de la longueur d'onde λ. Par exemple, avec des parois en glace, une hauteur d'eau $H = 550$ mm $\pm$ 0,2 (à la température d'expérience, 18°,5, la viscosité mesurée était de $\mu_{\text{C. G. S.}} = 0{,}0105$) pour un clapotis binodal correspondant à une longueur d'onde $\lambda = 2\,000$ mm $\pm$ 0,5 et une période théorique de $T = 1{,}1684$ s avec $4a = 135$ mm, nous avons adopté la valeur $\alpha = 0{,}0119$. Nous avons été amené à prendre cette

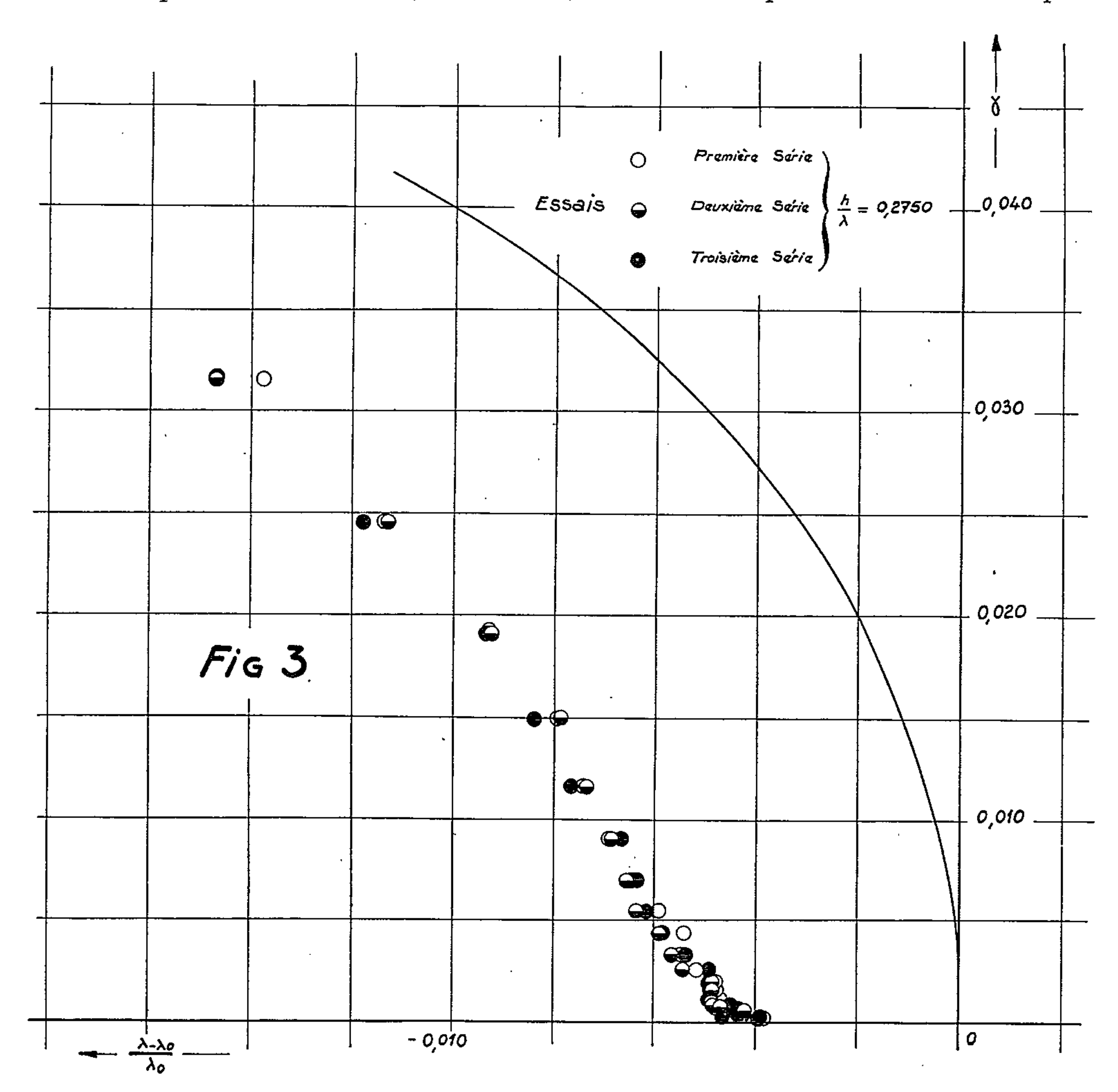


valeur à la suite des déterminations suivantes : l'oscillation ayant été excitée jusqu'à ce qu'elle atteigne une amplitude de $4a = 135$ mm, on arrêtait le batteur et l'on observait l'amortissement en relevant l'amplitude, par la lecture sur une échelle millimétrée collée sur la paroi terminale de la cuve, de la 10e, 20e, 30e, 50e, 75e, ..., 100e, ..., 150e, ... oscillation par exemple; dans le tableau suivant nous donnons les résultats de quelques-unes de ces déterminations; les valeurs données en millimètres de $4a_{0n}$ résultent d'une moyenne de plusieurs lectures effectuées au cours d'expériences répétées.

Pour des longueurs d'onde plus petites nous avons également déterminé expérimentalement ce coefficient avec toutefois moins de précision; dans

n°	$4a_{0n}$.	$e^{-\alpha n} = \frac{4a_{0n}}{4a}$.	α_n.	α.
10	120,5	0,888	0,119	0,1119
20	106,5	0,788	0,238	0,1119
30	94,0	0,697	0,360	0,0120
50	75,5	0,557	0,585	0,0117
75	55,5	0,410	0,892	0,0119
100	40,0	0,300	1,201	0,0120
150	22,5	0,167	0,785	0,0119

les mêmes conditions il prend les valeurs 0,007 et 0,002 pour des longueurs d'onde respectives de 1333,3 et 1000,0 mm correspondant à des clapotis



trinodal et quadrinodal et les résultats auxquels ils conduisent présentent une plus grande dispersion.

Il est probable que le clapotis observé dans la cuve diffère assez peu, à un instant donné du régime théorique. Il nous a paru dès lors intéressant de tester à partir de nos mesures les théories disponibles du clapotis non linéaire [*cf.* par exemple ([5])].

L'intérêt de nos expériences nous semble résider dans le fait qu'une fois le batteur arrêté, la longueur d'onde est rigoureusement définie. Soient $T = 1,1684$ s la période du clapotis correspondant à $\lambda = 2\,000$ mm et à $H = 550$ mm, calculée au moyen de la formule d'Airy (déduite de l'approximation linéaire), T_0 la période mesurée du clapotis réel, déterminée à 0,0005 s près, λ_0 la valeur de la longueur d'onde calculée pour H et T_0 ci-dessus, au moyen de la formule d'Airy, γ la cambrure $2a_{0n}/\lambda_0$ de la $n^{\text{ième}}$ oscillation.

Les résultats expérimentaux sont donnés dans la figure 2 sous la forme de la courbe $\gamma = f[(T - T_0)/T_0]$; on peut en déduire la courbe $\gamma = f_1[(\lambda - \lambda_0)/\lambda_0]$ de la figure 3, qui est comparée à la théorie du 3e ordre qui néglige la tension superficielle et les effets d'interface air-liquide.

Trois séries d'essais ont été faites pour contrôler la fidélité des oscillations de la cuve, — qui a été satisfaisante. On constate en particulier dans la figure 3, que les points se groupent convenablement sur une courbe expérimentale régulière qui se déduit sensiblement, par translation, de la courbe théorique. L'écart, pour faible qu'il soit, est très supérieur aux erreurs expérimentales ; il a été observé dans d'autres essais [*cf.* (2)] et pourrait sans doute être interprété théoriquement en prenant en compte les effets négligés.

(1) C. Marcou, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2067.
(2) C. Marcou, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 400.
(3) C. Marcou, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 795.
(4) G. H. Keulegan, *J. Fluid. Mech.*, 6, 1959, p. 35-50.
(5) G. Chabert d'Hières, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1803.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides,*
46, *avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.*)

PHYSIQUE DU VIDE. — *Contribution à l'étalonnage absolu de manomètres à ionisation.* Note (*) de MM. **Bernard Aubry** et **Serge Choumoff**, présentée par M. Jean Wyart.

Par l'utilisation d'un dispositif à conductance variable, la linéarité du manomètre est tout d'abord vérifiée dans la plage de pression considérée, de l'ordre de 10^{-4} torr. L'étalonnage absolu proposé conduit alors à exprimer la sensibilité du manomètre par le rapport de la variation du courant ionique à la variation provoquée de pression absolue, mesurée par le déplacement d'une frange dans un manomètre interférométrique.

On sait combien la mesure des basses pressions, à l'aide notamment de manomètres à ionisation, reste étroitement dépendante des conditions d'étalonnage de ces derniers. En régime moléculaire, à température constante et pour une composition gazeuse déterminée, on procède d'habitude en deux opérations pour déterminer indépendamment :

1° la valeur de la sensibilité de la jauge, qui peut être définie comme le rapport du courant ionique à la pression totale absolue : $\sigma = i_+/P_{ab}$ s'exprimant alors en ampère par torr, à émission électronique constante;

2° la variation de la sensibilité de la jauge en fonction de la pression, dans la plage considérée, $\sigma = f(P)$, qui, dans le cas des jauges à ionisation du type Bayard-Alpert reste sensiblement constante de quelques 10^{-10} à 10^{-4} torr. Les indications fournies par la jauge varient donc linéairement avec la pression.

Généralement, la détermination de la sensibilité se fait par comparaison avec une jauge de Mac Leod. Quant à la linéarité, elle est vérifiée sur des montages spéciaux assurant une loi de variation régulière ou connue de la pression totale.

Mais les causes d'erreurs rencontrées dans les méthodes d'étalonnage, par comparaison à la jauge de Mac Leod, sont nombreuses et entachent les mesures d'incertitudes de plus en plus importantes au fur et à mesure qu'on envisage des pressions de plus en plus basses. De nombreuses publications récentes attirent l'attention sur ce fait. A la suite des travaux d'Oatley en 1954 (1), une méthode d'étalonnage s'est développée (2). Elle évitait tout recours à une mesure absolue de pression dans l'enceinte considérée, mais nécessitait la connaissance précise des valeurs de conductance, et la mesure précise des flux entrants.

L'originalité et l'intérêt de la méthode que nous nous proposons de décrire est de combiner, au moyen d'un dispositif à conductance variable décrit antérieurement (3), l'étude de la linéarité de la jauge à la mesure directe d'une variation de pression au moyen d'un nouveau manomètre absolu, le manomètre différentiel interférométrique (M. D. I.) (4) dont le développement est basé sur des travaux déjà signalés [(5), (6)].

Dans un dispositif sous vide (*fig.* 1), on place de part et d'autre d'une conductance variable, en amont, la jauge à étalonner et, en aval, une jauge quelconque dont l'unique caractéristique requise est la fidélité, afin que de la constance de son signal on puisse conclure à la constance de la pression « aval ».

En opérant à flux constant on démontre que la pression est une fonction linéaire de l'inverse de la conductance C. En faisant varier le flux, on obtiendra un ensemble de droites $P = f(1/C)$, correspondant à une famille de droites concourantes.

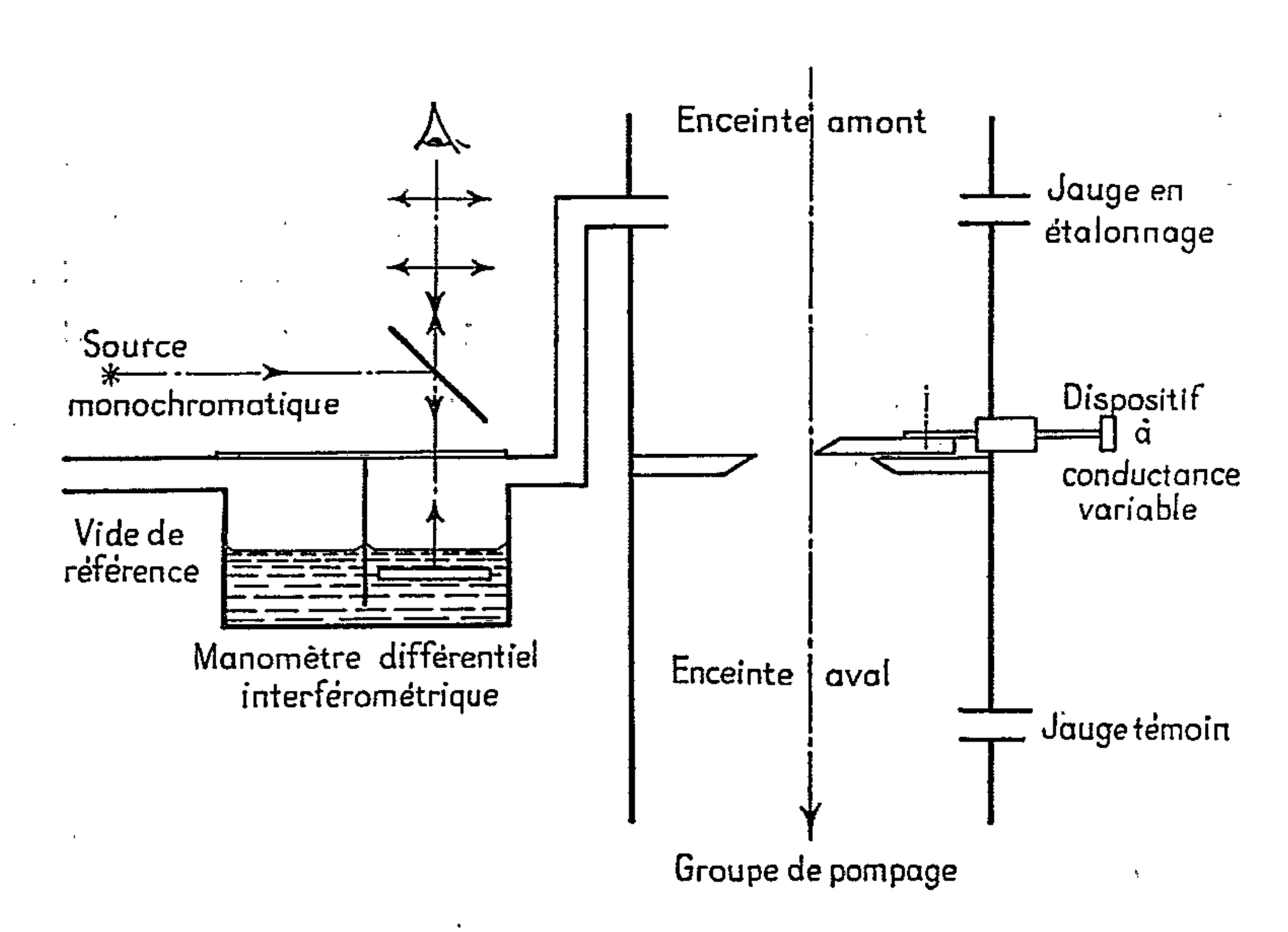


Fig. 1. — Schéma de principe de la mise en œuvre.

Du fait que les points s'alignent sur une droite, on peut ainsi déduire que le manomètre est linéaire dans la gamme des pressions utilisées et que tant le flux entrant que le débit de la pompe ont été constants pendant l'expérimentation.

Pour l'étalonnage absolu, le principe mis en œuvre est le suivant : il consiste à déterminer une différence de courant ionique Δi_+ en référence à une différence absolue de pression totale.

Une telle méthode ne peut être appliquée que par variations continues tant de la pression, au moyen d'une conductance variable, que de sa mesure au moyen d'un manomètre absolu à lecture continue.

On a alors

$$\sigma = \frac{\Delta i_+}{\Delta P_{\text{abs}}}.$$

Le M. D. I. constitue, en régime moléculaire, le premier manomètre absolu à lecture continue connu actuellement; il permet de mesurer une différence absolue de pressions en fonction du défilement de franges d'inter-

férences : on a alors $\Delta P_{abs} = \Delta N$, N étant le nombre de franges, dont l'interfrange, par exemple pour le modèle du M. D. I. contenant de l'huile type DC 704, vaut $1,96.10^{-3}$ torr.

On a ainsi

$$\boxed{\sigma = \frac{\Delta i_+}{\Delta N}}.$$

La simplicité de cette expression montre *a priori* l'intérêt de cette méthode. La courbe alors obtenue en coordonnées rectangulaires à échelle

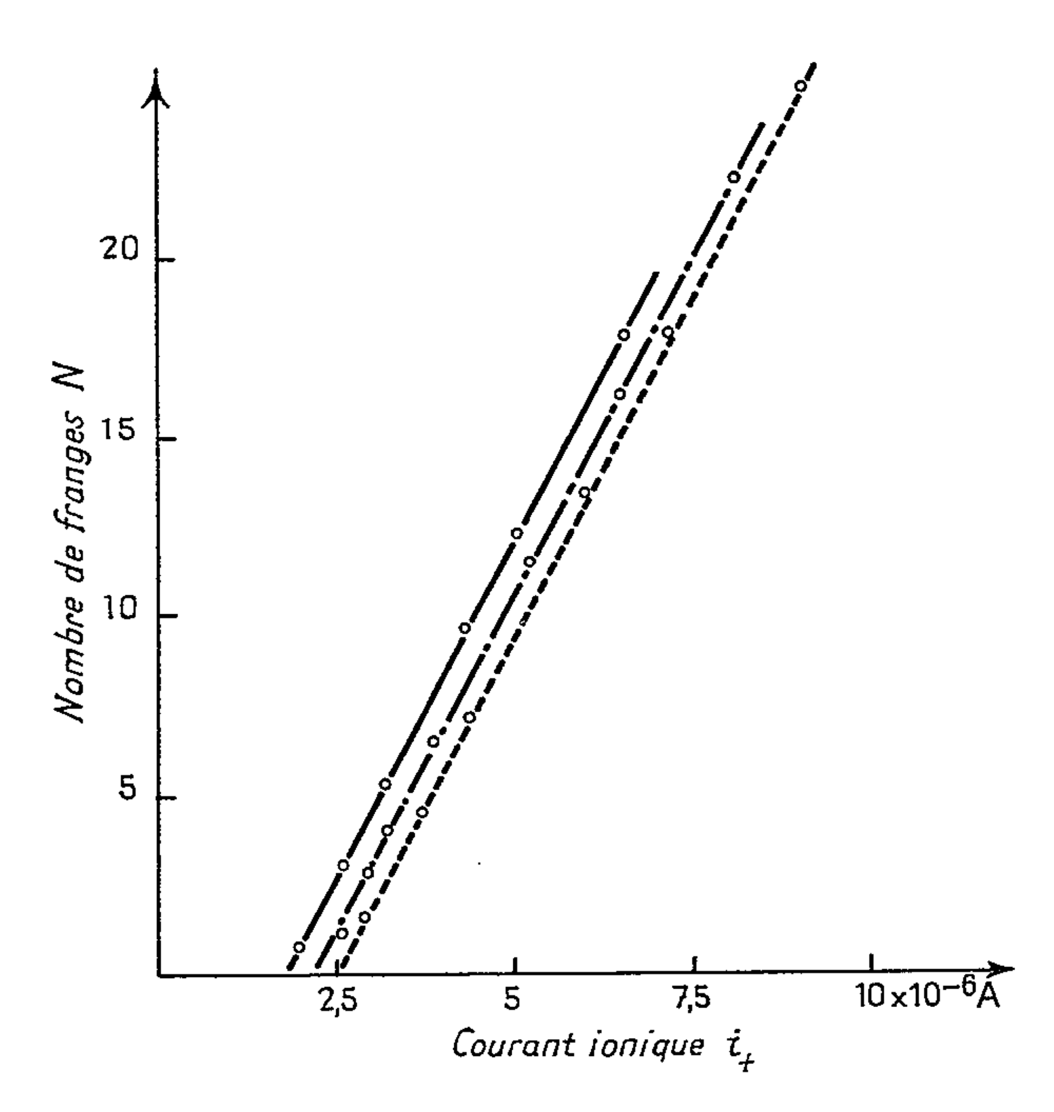


Fig. 2. — Mesure de la sensibilité.
Jauge Bayard-Alpert. Émission électronique 1 mA.

millimétrique, est une droite dont la valeur de la pente sera égale à σ.

La figure 2 montre l'application de cette méthode à la mesure de la sensibilité d'une jauge Bayard-Alpert.

Pour déterminer avec précision la valeur de cette sensibilité, on calcule la valeur de la pente de chaque droite déterminée par chaque couple de points. La droite en trait plein, tracée à partir de six points, offre donc 15 valeurs de σ; on trouve ainsi pour σ une valeur égale $1,334.10^{-3}$ A/torr à $\pm$ 0,043.

Au moyen de trois expérimentations, on obtient une valeur moyenne égale à 1,331 avec une reproductibilité de l'ordre de $\pm$ 0,5 %.

Une telle valeur justifie l'emploi de cette méthode qui, d'ailleurs, s'avère aisée à mettre en œuvre.

Un autre intérêt de cette méthode réside dans le fait qu'il est possible de procéder à un enregistrement simultané du courant collecteur de la

jauge en étalonnage et du déplacement des franges. Compte tenu du temps de réponse du M. D. I. on procédera par variations en palier de conductance, donc de pression, la durée de ces paliers étant aussi courte que possible.

L'exactitude de la méthode est liée avant tout à la précision obtenue avec le M. D. I. meilleure que 4.10^{-6} torr dans l'état actuel de la version de ce manomètre considéré ici. Un enregistrement photographique permet de diminuer cette valeur d'un facteur 4 et des dispositifs optiques plus élaborés devraient permettre d'augmenter encore cette précision.

Par les caractéristiques de précision et d'exactitude qu'elle permet d'obtenir, cette méthode originale nous semble pouvoir être considérée comme une contribution au problème fondamental de l'étalonnage à basse pression des manomètres à ionisation.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) C. W. OATLEY, *B. J. Ap. Phys.*, 5, 1954, p. 358 à 362.
(2) R. P. HENRY, *Le Vide*, n° 62, 1956, p. 54 à 63.
(3) P. S. CHOUMOFF et B. AUBRY, *Le Vide*, n° 117, 1965, p. 177 à 185.
(4) B. AUBRY et R. DELBART, *Le Vide*, n° 117, 1965, p. 194 à 199.
(5) J. L. PEUBE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2397.
(6) J. L. PEUBE, *Thèse de doctorat ès sciences*, 1965.

(*Laboratoire de Recherche, Société Générale du Vide, 50, voie du Four, Choisy-le-Roi, Seine.*)

MAGNÉTISME. — *Relaxation nucléaire dans les parois de Bloch des grenats.* Note de M. **Le Dang Khoi**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous étudions la relaxation spin-réseau des noyaux de ^{57}Fe situés dans les parois des grenats d'yttrium, de gadolinium, de lutécium et du grenat mixte yttrium-gadolinium. Les résultats expérimentaux sont interprétés.

Introduction. — La relaxation nucléaire dans les parois de Bloch a été étudiée théoriquement par plusieurs auteurs [(1) à (3)]. Par suite de la rotation de l'aimantation dans la paroi les fluctuations thermiques de celle-ci contribuent fortement à la relaxation spin-réseau des noyaux qui s'y trouvent. Dans le cas d'une paroi à 180° perpendiculaire à un axe Oz, dont l'origine est au milieu de la paroi, l'angle $\Theta(z)$ entre l'aimantation au point z et la direction de l'aimantation spontanée dans les domaines est donné par

$$\frac{d\Theta(z)}{dz} = \frac{1}{\delta}\sin\Theta(z),$$

où δ est l'épaisseur de la paroi.

Les déplacements Δz de la paroi font donc apparaître des composantes transversales du champ interne H_n par suite de la déviation $\Delta\Theta(z)$ de l'aimantation à partir de la position d'équilibre.

En ne tenant compte que du mode uniforme et du terme linéaire en Δz, on trouve [(1), (2)] :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\omega_N^2 \sin^2\theta}{\delta^2 S}\,\frac{\beta k T}{m^2(\omega_0^2-\omega_N^2)^2+\beta^2\omega_N^2}, \tag{1}$$

expression dans laquelle S est un paramètre qui s'identifie à la surface de paroi pour des grains très fins (quelques microns), m la masse de paroi par centimètre carré, β le coefficient d'amortissement de paroi par centimètre carré, ω_0 la fréquence angulaire de résonance de paroi, kT l'énergie d'agitation thermique. Nous allons faire des hypothèses simplificatrices pour que cette expression puisse être facilement comparée avec l'expérience. On peut négliger ω_N^2 devant ω_0^2, ce qui est couramment vérifié et si en plus β n'est pas trop grand, le terme $\beta^2\omega_N^2$ sera négligeable. L'expression de $1/T_1$ se réduit à

$$\frac{1}{T_1} = \frac{k\sin^2\Theta}{S}\,\frac{\omega_N^2\beta T}{m^2\delta^2\omega_0^4}.$$

En exprimant ω_0 en fonction de m, de l'aimantation spontanée M_S et de la constante d'anisotropie K_1 nous trouvons

$$\frac{1}{T_1} = C\,\frac{\omega_N^2 K_1^{\frac{3}{2}}\beta T}{M_S^4}, \tag{2}$$

où C est une constante indépendante de la température. Mise sous cette forme l'expression théorique de T_1 se compare plus facilement avec les résultats expérimentaux.

Expérience. — Nous avons étudié la relaxation spin-réseau des noyaux de ^{57}Fe dans les grenats d'yttrium, de lutécium, de gadolinium et du grenat mixte $5\,Fe_2O_3 . 1{,}5\,Y_2O_3 . 1{,}5\,Gd_2O_3$ (en poudre) par la méthode des échos de spins (5). Les mesures ont été faites principalement sur des noyaux situés au milieu de la paroi où T_1 est minimal.

Nous avons relevé des courbes de T_1 en fonction de la température. Pour comparer la variation thermique de T_1 avec l'expression théorique il faut connaître entre autres la loi de variation de $\beta(T)$. Le coefficient d'amortissement phénoménologique β est en fait une fonction de M_S,

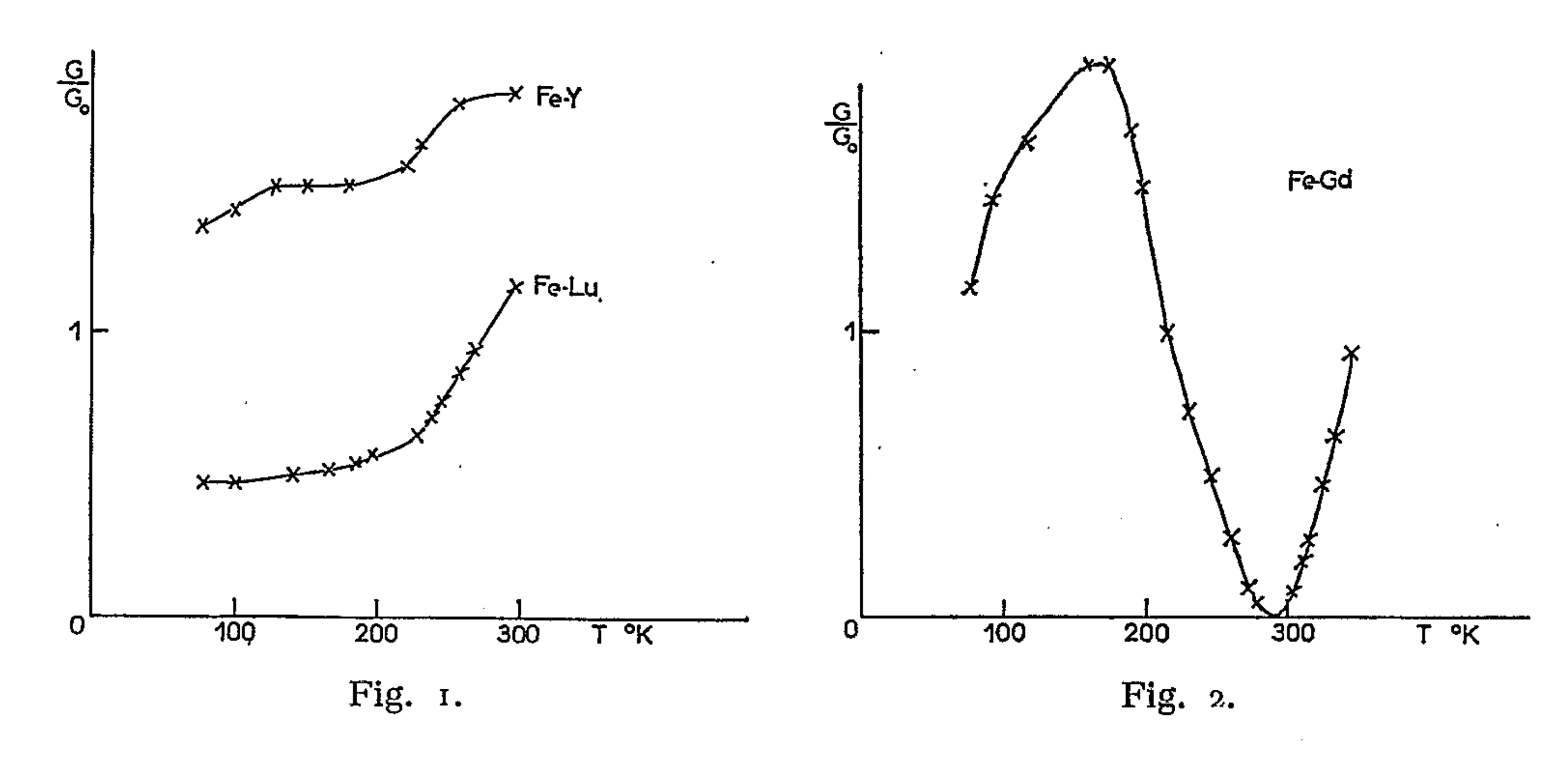


Fig. 1. Fig. 2.

de l'anisotropie magnétique et de la conductibilité électrique σ_e. En l'absence de toute donnée expérimentale sur β dans les grenats nous avons cherché à évaluer sa variation thermique à partir des mesures au Q-mètre. Si G et G_0 sont les conductances de perte équivalentes de l'échantillon et de la bobine à vide, Q et Q_0 les surtensions en présence de l'échantillon et à vide, le rapport G/G_0 sera donné par, en négligeant les variations de l'inductance de la bobine :

$$\frac{G}{G_0} = \frac{Q_0 - Q}{Q},$$

nous supposons par la suite que β est proportionnel à G/G_0.

Résultats expérimentaux et interprétation. — Nous avons mesuré la relaxation des noyaux des sites (*a*) dans ces grenats sauf pour le grenat de lutécium où l'écho donné par les sites (*a*) est trop petit. Nous avons comparé la courbe de variation thermique $T_1(T)$ des grenats Fe-Y et Fe-Gd avec la courbe calculée à partir des valeurs de β (*fig.* 1 à 3), K_1[(6), (7)] et M_S (8). La courbe T_1 (T) du grenat Fe-Y présente un maximum

vers 150°K (*fig.* 4). Or la courbe $K_1/M_S(T)$ de ce grenat possède précisément un point d'inflexion dans cette zone de température. Pour le grenat de Fe-Gd la courbe théorique coïncide pratiquement avec la courbe expérimentale (*fig.* 5). Nous n'avons pas pu pousser plus loin la comparaison, K_1 dans le grenat Fe-Gd n'étant pas mesuré au-dessus

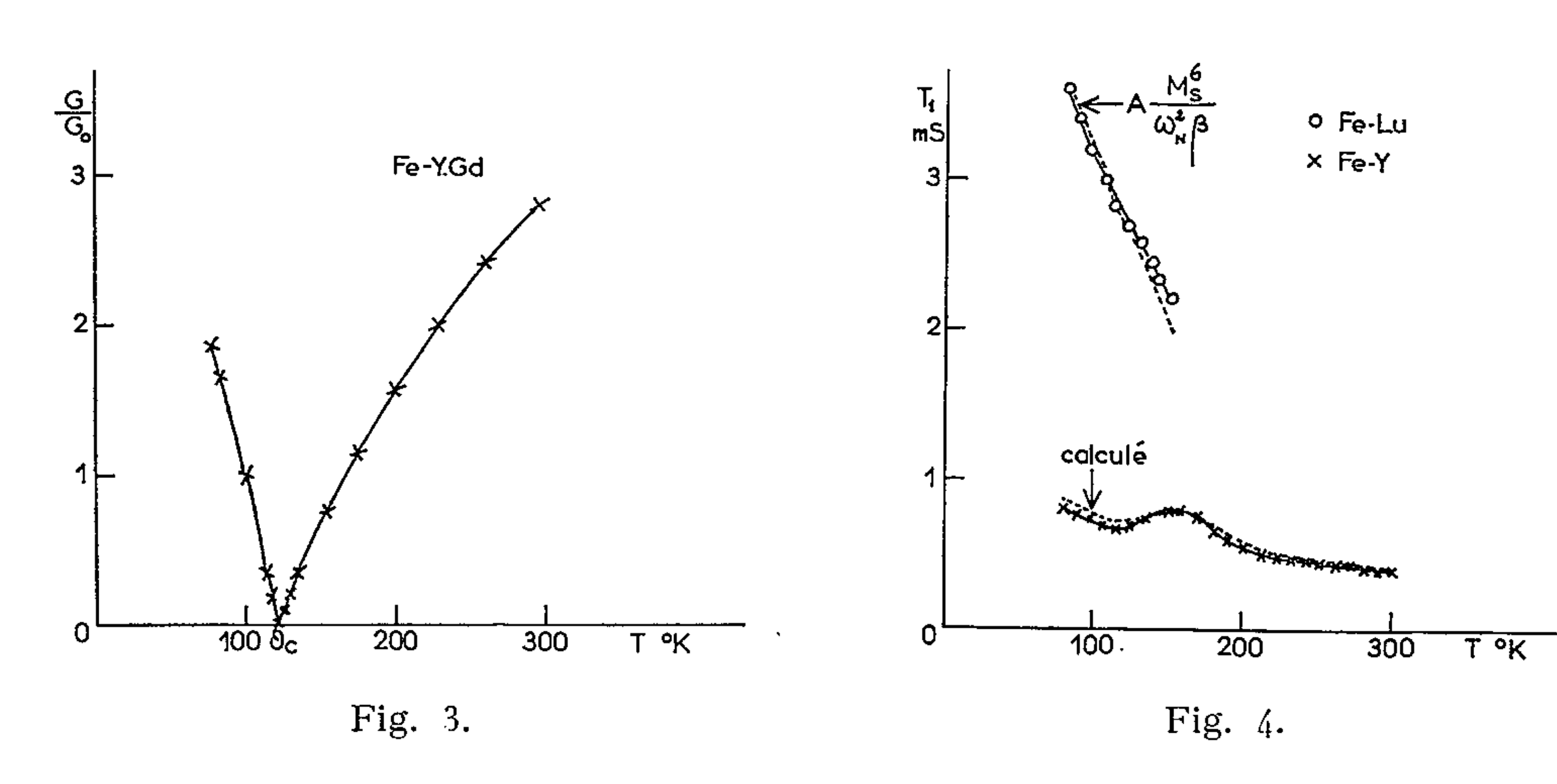


Fig. 3. Fig. 4.

de 120°K. Pour le grenat Fe-Lu et le grenat mixte Y-Gd on ne connaît pas les valeurs de K_1. Si l'on suppose qu'entre 77 et 150°K la constante K_1 du grenat Fe-Lu varie comme $T^{-2/3}$, ce qui est sensiblement la variation de K_1 dans le grenat Fe-Y pour des températures supérieures à 150°K,

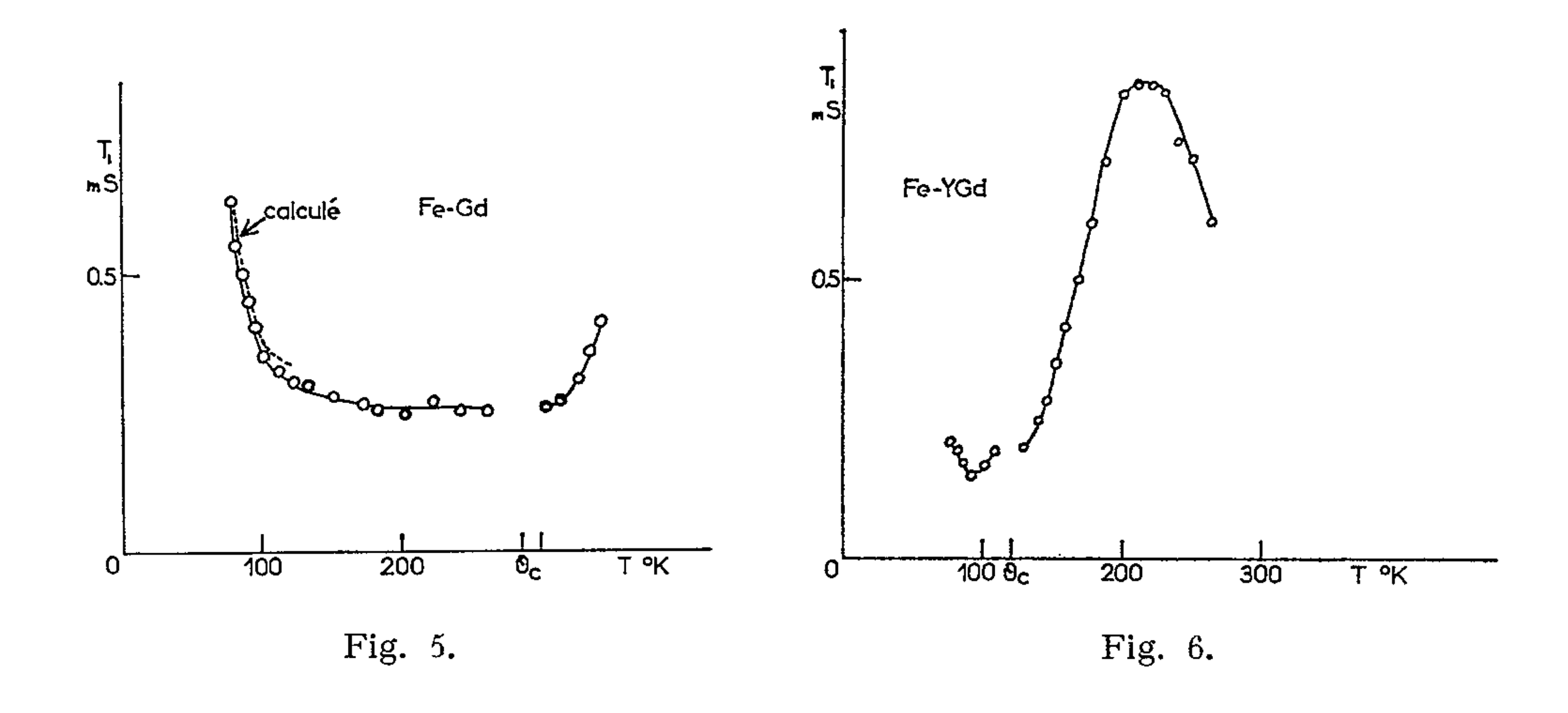


Fig. 5. Fig. 6.

on trouve que la courbe expérimentale est en accord avec les valeurs calculées. La relaxation nucléaire dans le grenat mixte Y-Gd présente bien des anomalies (*fig.* 6). On pourrait l'interpréter de la façon suivante : entre 200 et 260°K l'aimantation M_S reste pratiquement constante ([9]), la croissance de T_1 est due à la diminution de β (le produit $\omega_N^2 K_1^{3/2}$ est fonction décroissante de T). En dessous de 200°K, M_S diminue très vite

jusqu'au point de compensation situé à 120°K ([10]), le terme M_S^6 l'emporte et c'est la décroissance de T_1. Le minimum de T_1 vers 90°K suggère qu'il y aurait un point d'inflexion de la courbe $K_1(T)$ ou un changement de la structure des parois.

Discussion. — L'expression (2) ne sera pas valable près du point de compensation Θ_c. En effet la constante de rappel α de la paroi provient de deux termes, l'un dû au champ démagnétisant qui est fonction de M_S et l'autre dû aux inclusions non magnétiques qui se trouvent inévitablement dans les substances magnétiques. Dans le cas général c'est le premier terme qui l'emporte, variant comme M_S^2. Lorsque M_S diminue α tend vers le deuxième terme.

A première vue il peut sembler paradoxal que le temps de relaxation T_1 diminue en même temps que la mobilité des parois de Bloch à l'approche du point de compensation Θ_c. En vérité si autour de Θ_c les parois sont peu sensibles au champ R. F., elles restent néanmoins soumises à l'agitation thermique.

Nous avons négligé la contribution à la relaxation du terme quadratique en Δz qui est faible dans le cas des grenats et nulle au milieu de la paroi ([1]). Dans ces échantillons de grenats les modes supérieurs [([3]), ([4])] ne contribuent pratiquement pas à la relaxation nucléaire. Remarquons d'autre part que l'expression (2) reste valable pour les autres types de parois de Bloch à un facteur multiplicatif près.

Conclusion. — L'accord entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées est remarquable. Il justifie nos hypothèses simplificatrices et confirme la validité de nos mesures relatives du coefficient d'amortissement β au Q-mètre. Nous remarquons aussi que les temps de relaxation spin-réseau dans ces grenats sont du même ordre de grandeur : l'ion Gd^{3+} qui est dans un état S a un temps de relaxation long. Notre prochaine étude portera sur les grenats dopés de terres rares.

([1]) E. Simanek-Czech, *J. Phys.*, B, 13, 1963, p. 732.
([2]) J. Seiden, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 234.
([3]) P. G. de Gennes et F. Hartmann-Boutron, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1662.
([4]) J. M. Winter, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 542.
([5]) E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 580.
([6]) J. F. Dillon, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 759.
([7]) G. P. Rodrigue, H. Meyer et R. V. Jones, *J. Appl. Phys.*, Suppl. 31, 1960, p. 3765 S.
([8]) R. Pauthenet, *Thèse*, Grenoble, 1957.
([9]) E. E. Anderson, J. Richard Cunnigham, Jr. et G. E. Duffie, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 624.
([10]) G. Villers, J. Loriers et Mlle Claudel, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 710.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur des expressions simplifiées pour les distances focales d'une lentille quadripolaire courte.* Note (*) de M. **Pierre Tanguy**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous calculons les éléments cardinaux d'une lentille quadripolaire dont la longueur est comparable au rayon du cercle de gorge et dont la fonction caractéristique est une simple courbe en cloche. On en déduit, pour la distance focale en particulier, une expression simplifiée.

Nous nous proposons de déterminer les éléments cardinaux d'une lentille quadripolaire dont la longueur est comparable au rayon du cercle de gorge. La décroissance du gradient magnétique le long de l'axe optique Oz

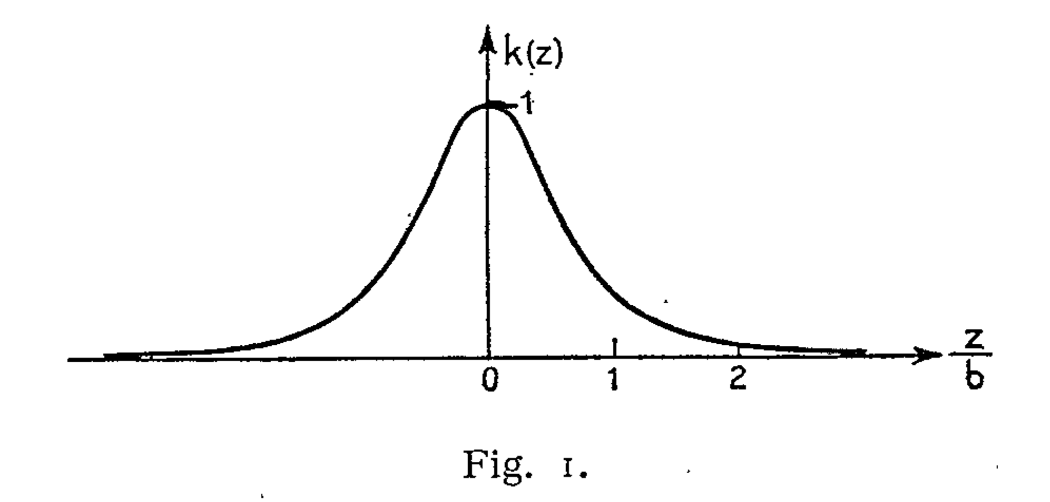


Fig. 1.

pourra alors être représentée sensiblement par une courbe en cloche (*fig.* 1) d'équation

$$k(z) = \frac{G(z)}{G(0)} = \frac{1}{\left(1 + \frac{z^2}{b^2}\right)^2}. \tag{1}$$

Cette représentation permet d'intégrer les équations du mouvement et les calculs sont plus simples que lorsque la longueur du quadripôle est supérieure à son ouverture car dans ce cas $k(z)$ présente un plateau central.

Les équations de la trajectoire

$$X'' + k_0^2 k(z) X = 0,$$
$$Y'' - k_0^2 k(z) Y = 0, \qquad \text{où} \quad k_0^2 = \frac{qG(0)}{mv},$$

s'intègrent en effectuant le changement de variables proposé par Glaser [1] c'est-à-dire en posant

$$\cot\psi = \frac{z}{b}, \qquad X \sin\psi = u, \qquad Y \sin\psi = v.$$

La détermination des constantes d'intégration en fonction des conditions initiales permet de calculer les matrices de transfert du quadripôle et par conséquent ses éléments cardinaux. On trouve, en repérant la position

des plans focaux et principaux (respectivement z_F et z_H) par rapport au plan médian de la lentille (où $z = 0$),

$$
(2) \quad \left\{
\begin{aligned}
\frac{f_X}{b} &= -\frac{\alpha}{[\sin^2\psi_0 \sin\alpha(\pi - 2\psi_0)]\,[\operatorname{cotg}^2\psi_0 - \alpha^2 + 2\alpha \operatorname{cotg}\psi_0 \operatorname{cotg}\alpha(\pi - 2\psi_0)]}, \\
\frac{z_{F_X}}{b} &= \operatorname{cotg}\psi_0 + \frac{f_X}{b}\left\{\frac{\sin\alpha(\pi - 2\psi_0)}{\alpha}[\operatorname{cotg}\psi_0 + \alpha \operatorname{cotg}\alpha(\pi - 2\psi_0)]\right\}, \\
\frac{z_{H_X}}{b} &= \operatorname{cotg}\psi_0 + \frac{f_X}{b}\left\{\frac{\sin\alpha(\pi - 2\psi_0)}{\alpha}[\operatorname{cotg}\psi_0 + \alpha \operatorname{cotg}\alpha(\pi - 2\psi_0)] - 1\right\}.
\end{aligned}
\right.
$$

Dans ces relations $\alpha = (1 + b^2 k_0^2)^{1/2}$, $\psi_0 = \operatorname{arc\,cotg} z_0/b$ et z_0 caractérise la position des plans d'entrée et de sortie. Pour obtenir la valeur des

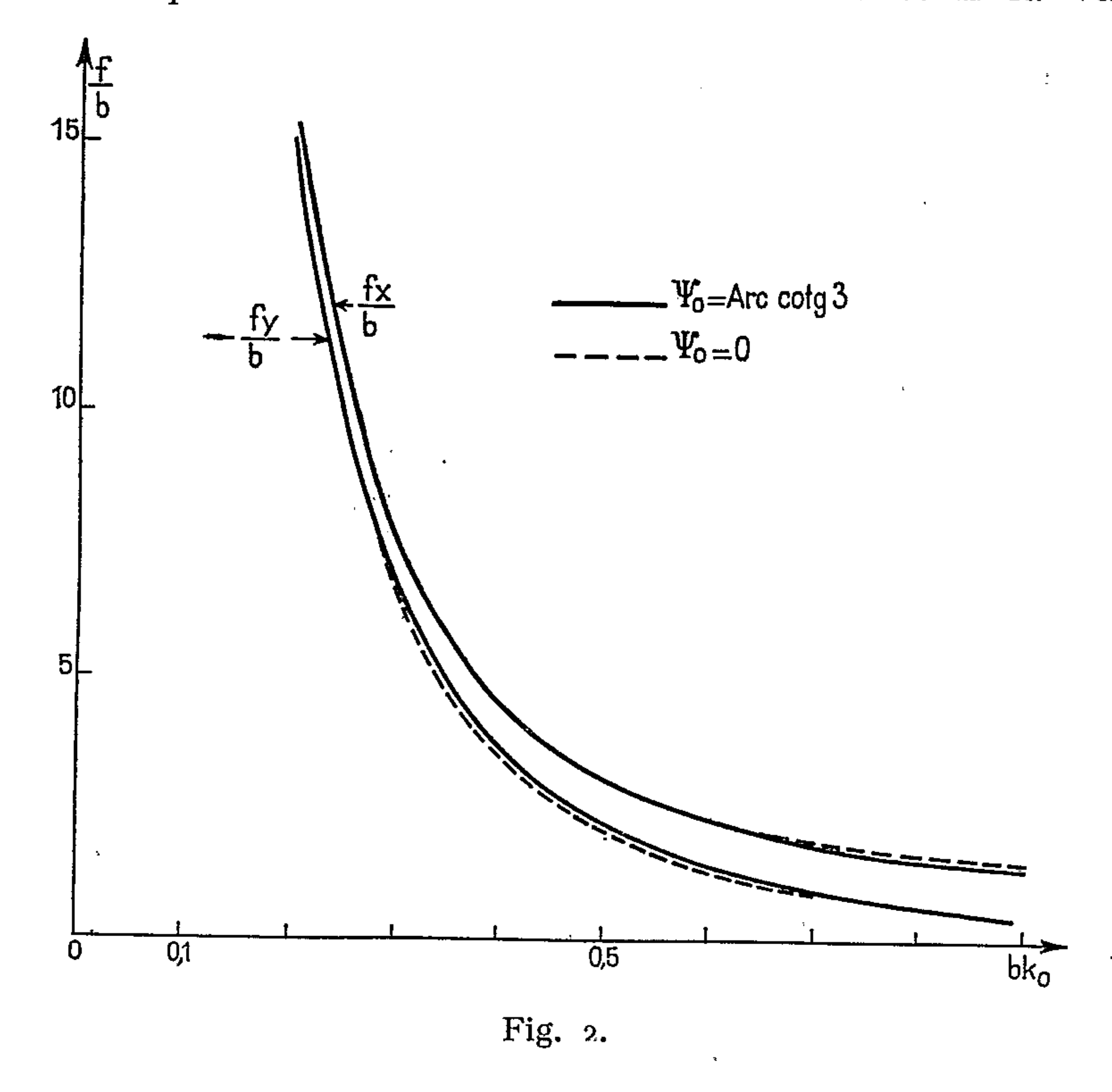


Fig. 2.

éléments correspondants dans le plan divergent zOY il suffit de changer, dans les formules précédentes, α en $\beta = (1 - b^2 k_0^2)^{1/2}$ (nous ne considérons pas ici les cas où bk_0 serait supérieur à 1 qui correspondraient à des lentilles de forte convergence exigeant des gradients intenses, difficiles à réaliser pratiquement).

Le calcul numérique montre que les valeurs des grandeurs cardinales données par les formules (2) sont très voisines de celles qu'on obtient en représentant $k(z)$ par un rectangle de hauteur 1 et de longueur

$$L_{eq} = \int_{-\infty}^{+\infty} k(z)\, dz = \frac{\pi b}{2}.$$

En gardant constante l'excitation de la lentille, c'est-à-dire bk_0, nous avons calculé les valeurs des distances focales lorsqu'on fait varier ψ_0,

donc l'éloignement des plans d'entrée et de sortie. La figure 2 résume le calcul et montre que dans l'étude des distances focales il est justifié de faire tendre ψ_0 vers zéro. Dans tous les cas pratiques, on pourra représenter les distances focales par les valeurs limites :

$$\frac{f_X}{b} = -\frac{\alpha}{\sin\alpha\pi} \quad \text{et} \quad \frac{f_Y}{b} = -\frac{\beta}{\sin\beta\pi}. \tag{3}$$

Le paramètre b, qui dépend du rapport longueur sur ouverture, sera déterminé expérimentalement dans la plupart des cas [2].

(*) Séance du 19 juillet 1965.
(1) W. GLASER, *Z. Physik*, 117, 1941, p. 285.
(2) M. Y. BERNARD, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1636.

(*Faculté des Sciences,*
1, *quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Détermination de l'acceptance du séparateur à champs électrique et magnétique séparés.* Note (*) de M. **Alain Durand**, présentée par M. Francis Perrin.

On détermine l'acceptance maximale et les acceptances de faisceaux parallèles ou convergents dans les séparateurs à champs électrique et magnétique séparés.

Le séparateur de particules à champs électrique et magnétique séparés est constitué d'une section où règne un champ électrique E transversal entre deux plaques de longueur z_0 distantes de 2 D, entourée de deux

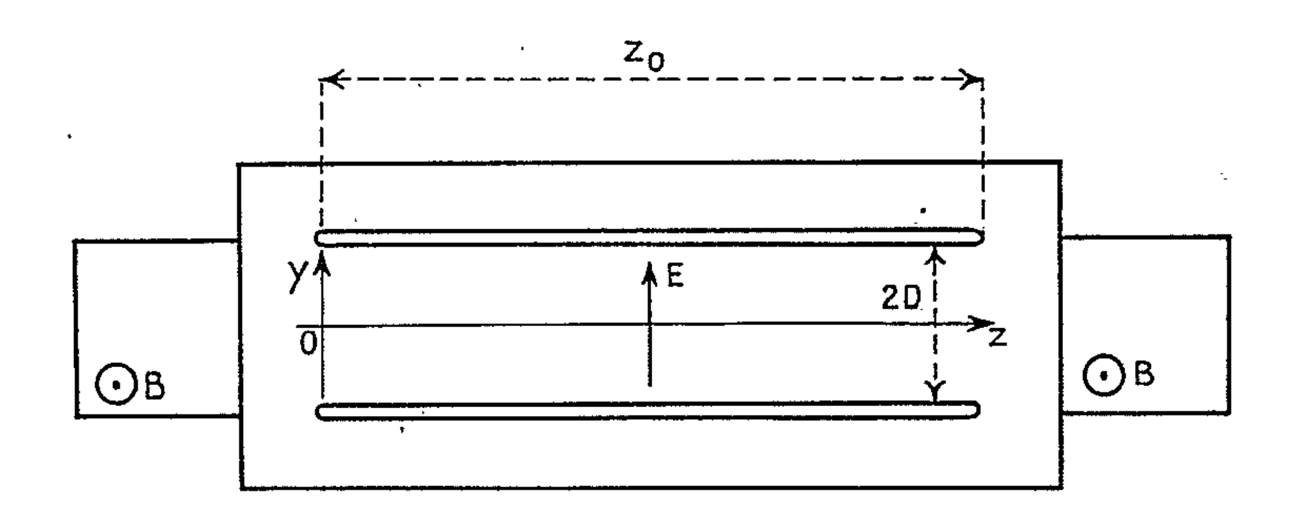


Fig. 1. — Principe du séparateur à champs électrique et magnétique séparés.

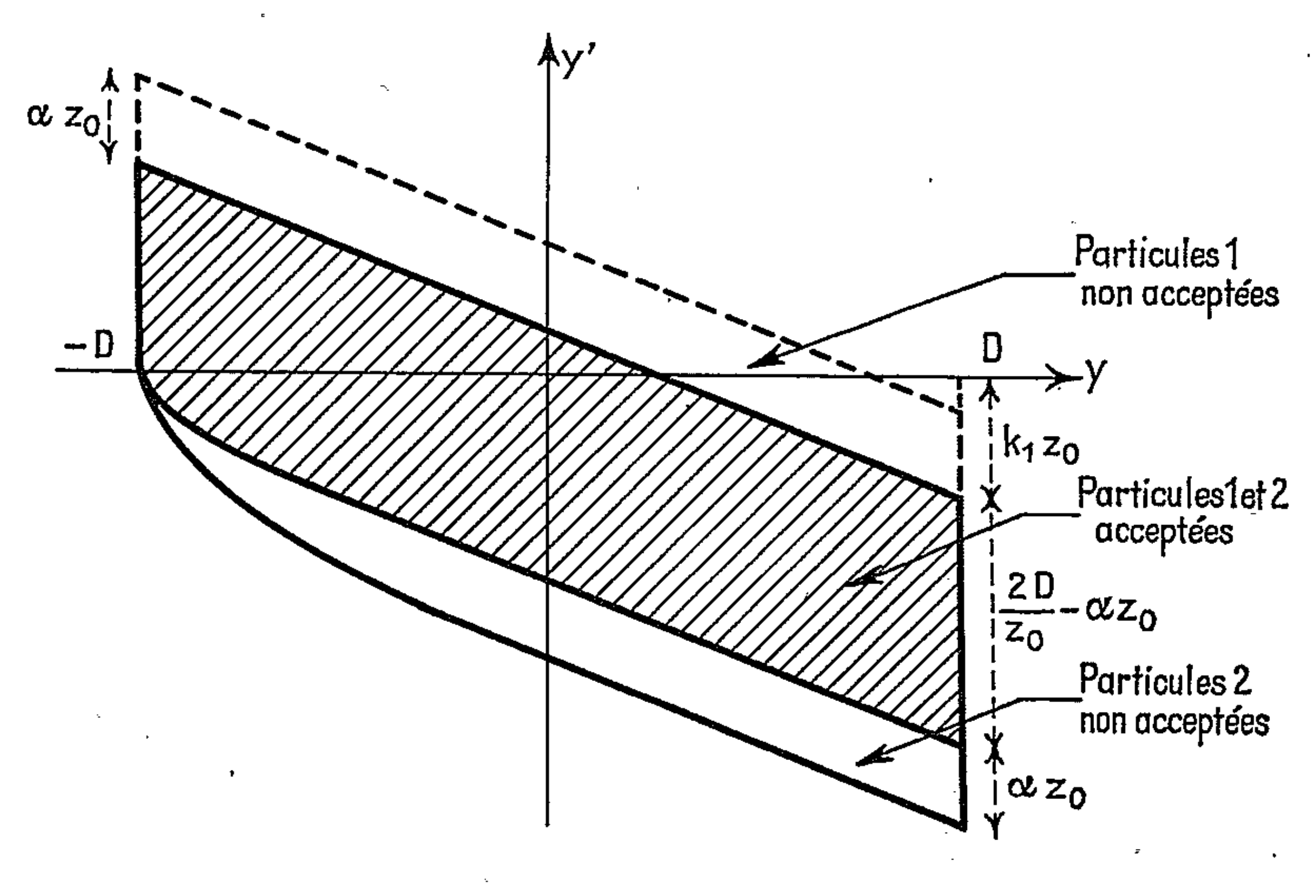


Fig. 2. — Contour d'acceptance totale des particules 1 et 2.

sections d'induction magnétique B [1] (*fig.* 1). On injecte dans le séparateur un faisceau de particules ayant toutes la même charge et la même quantité de mouvement p, mais de deux types différents (particules 1 qu'on désire garder, particules 2 qu'on désire rejeter) et donc de deux

vitesses différentes v_1 et v_2 ($v_1 < v_2$). A l'intérieur du champ électrique leurs trajectoires dans le plan yOz sont des paraboles d'équation

$$y_1 = k_1 z^2 + y'_0 z + y_0, \qquad \text{où} \quad k_1 = \frac{eE}{2pv_1};$$

$$y_2 = k_2 z^2 + y'_0 z + y_0, \qquad \text{où} \quad k_2 = \frac{eE}{2pv_2};$$

en désignant par y_0 et y'_0 le déplacement et la divergence des particules au moment de leur entrée dans le champ électrique.

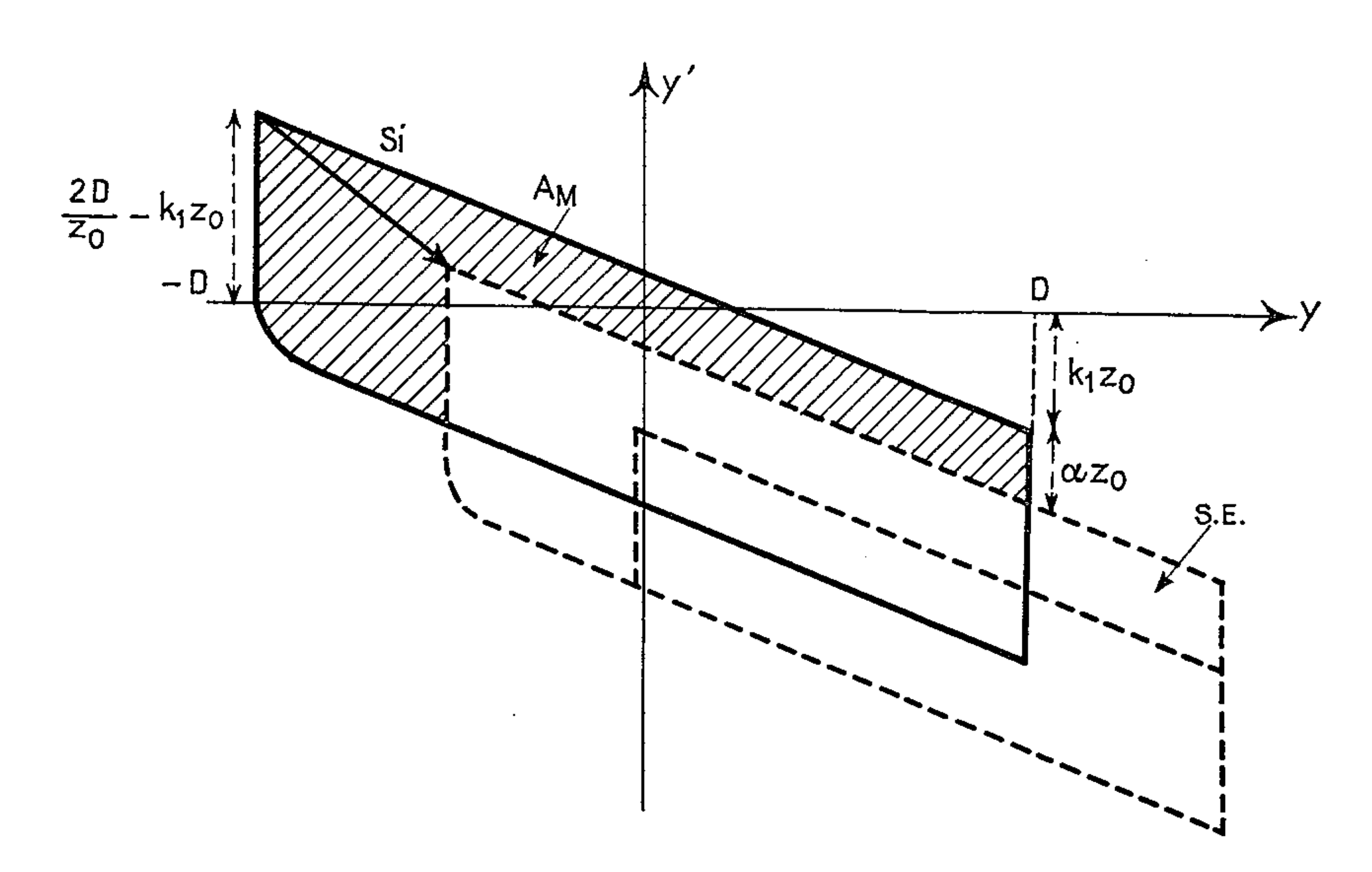


Fig. 3. — Aire maximale acceptée avec séparation.

Les particules 1 et 2 sont acceptées si elles n'atteignent jamais les plaques : ceci impose les conditions

$$-D < y_0 < D,$$

$$-D - k_i z^2 < y'_0 z + y_0 < D - k_i z^2,$$

$$\frac{y'^2_0}{4k_i} - D < y_0 \qquad \text{lorsque} \quad -2k_i z < y'_0 < 0;$$

où $i = 1, 2$. On en déduit dans l'espace de phase formé par les coordonnées (y, y') à l'entrée du séparateur le contour d'acceptance totale des particules 1 et 2 (aire hachurée de la figure 2 où l'on a posé $\alpha = k_1 - k_2$).

Après une longueur z_0, les particules sont séparées en déplacement et divergence des quantités

$$\Delta y = y_2 - y_1 = -\alpha z_0^2,$$

$$\Delta y' = y'_2 - y'_1 = -2\alpha z_0.$$

On détermine la source équivalente des particules 2, correspondant à un déplacement virtuel de la source initiale, égal au vecteur S_i (²) :

$$S_i = \begin{Vmatrix} 1 & -z_0 \\ 0 & 1 \end{Vmatrix} \times \begin{bmatrix} -\alpha z_0^2 \\ -2\alpha z_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha z_0^2 \\ -2\alpha z_0 \end{bmatrix}$$

L'aire hachurée de la figure 3 représente l'aire maximale acceptée A_M où les particules seront effectivement séparées. En pratique on utilisera des faisceaux convergents F ou parallèles P dont les aires d'acceptance (A_F et A_P), ont été hachurées sur les figures 4 et 5. Leur forme

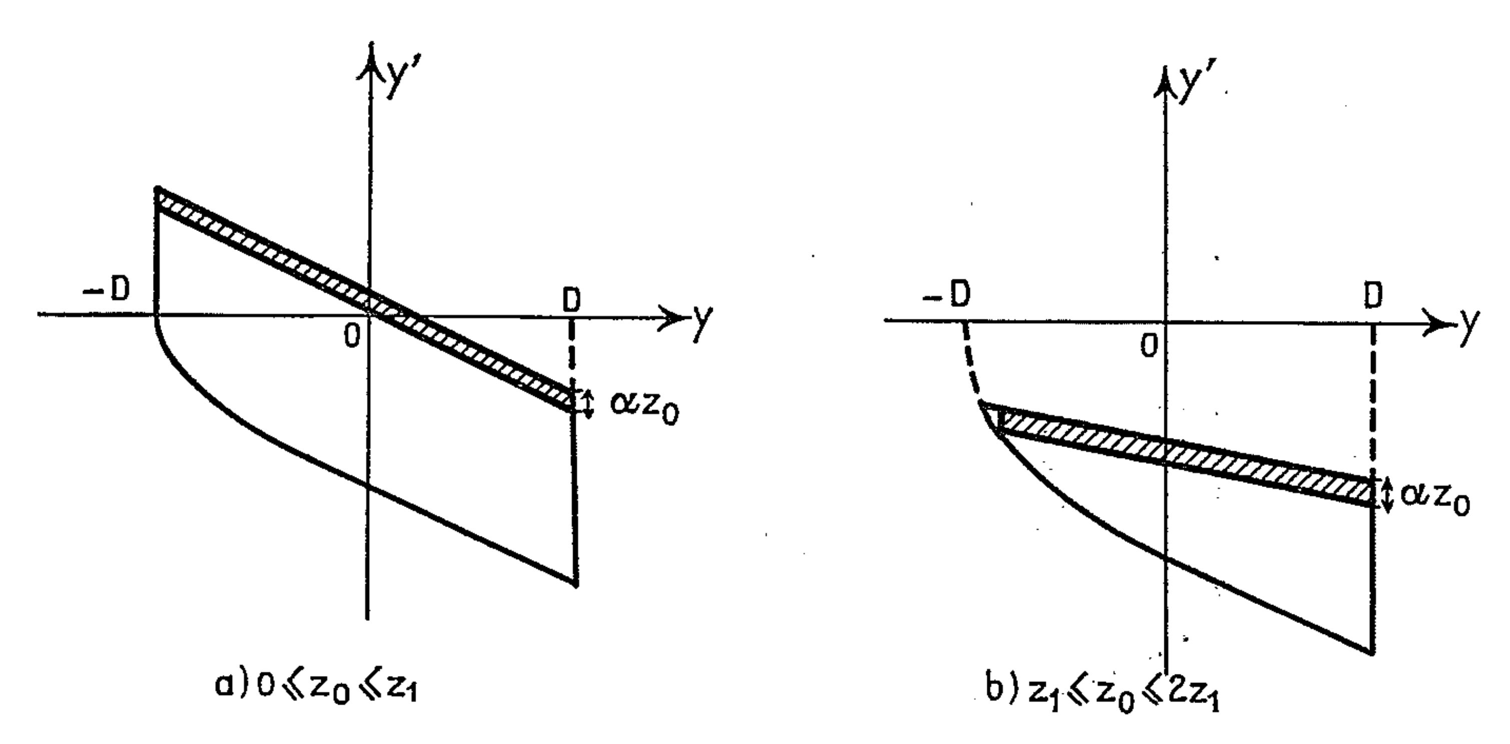


Fig. 4. — Faisceau convergent. Aire d'acceptance A_F.

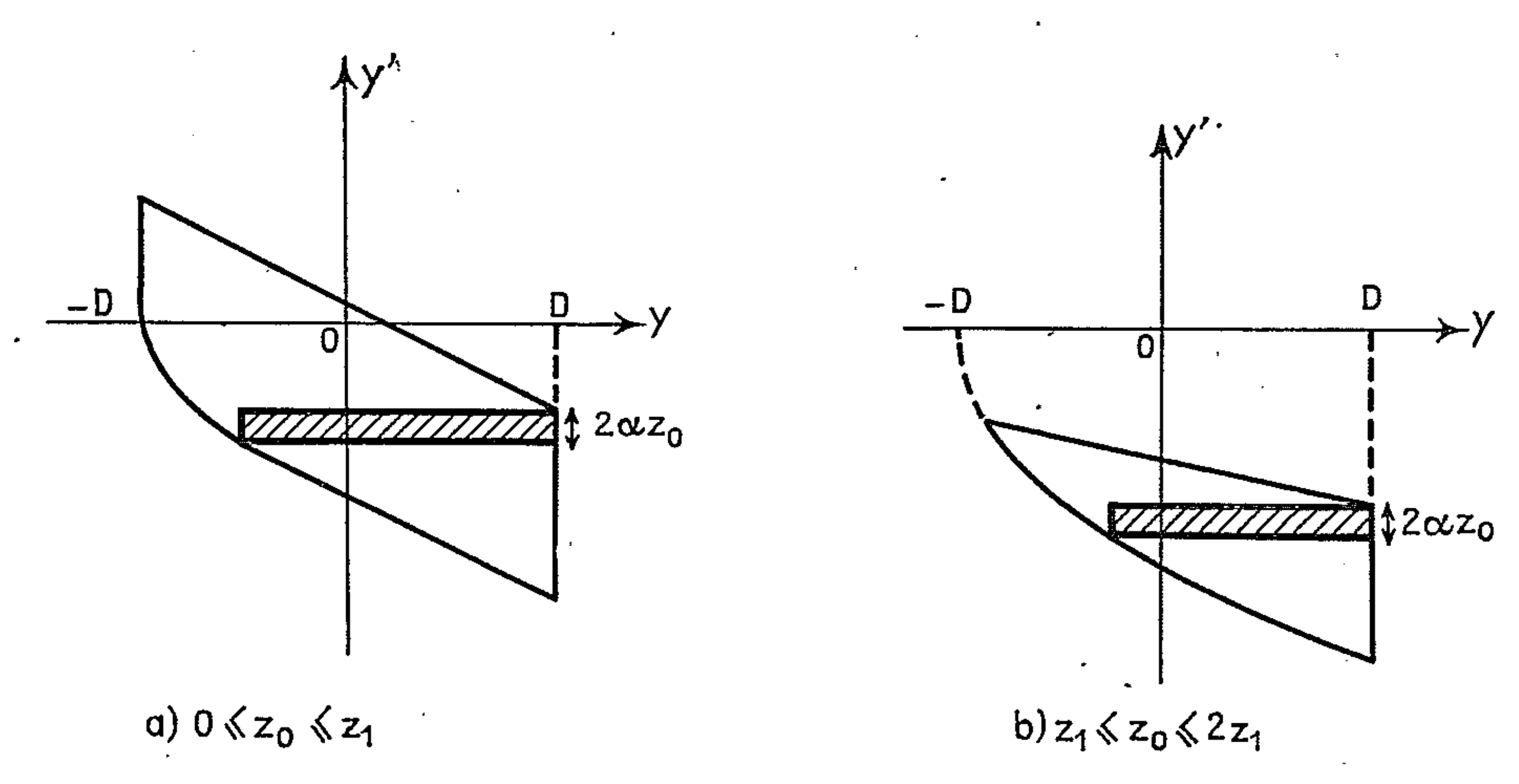


Fig. 5. — Faisceau parallèle. Aire d'acceptance A_P.

varie suivant que z_0 est compris entre o et z_1, ou entre z_1 et $2z_1$, avec

$$z_1 = \sqrt{\frac{2D}{k_1}}.$$

Dans le cas des particules ultra-relativistes, α est très inférieur à k_1 et k_2, et l'on peut déterminer ces aires en écriture normalisée en prenant comme unité de longueur z_1, et comme unité d'aire :

$$a_1 = D\alpha z_1$$

et en posant

$$t = \frac{z_0}{z_1}, \qquad S_M = \frac{AM}{a_1}, \qquad S_F = \frac{AF}{a_1}, \qquad S_P = \frac{AP}{a_1},$$

on obtient

$$S_M = S_P = 4l - l^3 \quad \text{si} \quad 0 \leqq l \leqq 2$$

dont la valeur maximale est 3,08 pour $l = 1{,}155$,

$$S_F = 2l \quad \text{si} \quad 0 \leqq l \leqq 1,$$
$$S_F = 4l^2 - 2l^3 \quad \text{si} \quad 1 \leqq l \leqq 2,$$

dont la valeur maximale est 2,37 pour $l = 1{,}33$.

Par comparaison avec les séparateurs à champs électrique et magnétique croisés, nous constatons que la longueur maximale utilisable et que la valeur maximale de l'acceptance sont divisées par un rapport

$$r = \sqrt{\frac{k_1}{4\alpha}} = \sqrt{\frac{v_2}{4(v_2 - v_1)}}.$$

Par exemple dans le cas de la séparation antiprotons-mésons π^- à 3 GeV/c, le rapport r est égal à 2,4.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) C. GERMAIN, *Principe du séparateur électrostatique*, C. E. R. N. 59-38.

(2) M. KING, *Basics concepts in the design of electrostatic velocity separators*, NIRL/R/2.

(*Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Chimiluminescence infrarouge de l'oxyde de carbone excité par l'azote activé.* Note (*) de MM. **René Joeckle** et **Maurice Peyron**, présentée par M. Alfred Kastler.

On a détecté dans la chimiluminescence de CO consécutive à un échange d'énergie avec l'azote actif l'émission des bandes de rotation-vibration des séquences $\Delta v = 1$ et $\Delta v = 2$ de l'état électronique fondamental. La présence de molécules excitées jusqu'au niveau $v = 28$ est décelée. L'addition de faibles quantités d'oxygène dans l'azote augmente l'intensité de l'émission sans modifier la distribution des populations. Des traces de SF_6 augmentent l'intensité de l'émission tout en favorisant la population des niveaux élevés.

Des expériences récentes [1] ont montré que l'azote activé par décharge électrique pouvait transférer une importante quantité d'énergie de vibration et de rotation aux gaz CO, CO_2 et N_2O par simple mélange. Ce transfert se manifeste par une chimiluminescence infrarouge intense provenant de la zone de réaction avec émission du spectre de rotation-vibration caractéristique du gaz introduit. Nous étudions cette émission au moyen d'un appareillage spécialement conçu pour obtenir une grande sensibilité dans la détection des radiations du proche infrarouge.

L'azote est dissocié par une décharge électrique sans électrodes maintenue dans un tube de verre pyrex (diamètre : 10 mm) à l'aide d'une cavité résonnante alimentée par un générateur à 2450 MHz. L'oxyde de carbone est mélangé à l'azote activé dans un brûleur basse pression. Quatre brûleurs identiques sont disposés sur la paroi latérale d'une cellule à réflexions multiples cylindrique (diamètre : 100 mm; longueur : 500 mm) dans laquelle se fait le mélange. Les gaz sont ensuite évacués par une pompe mécanique dont le débit nominal est de 60 m^3/h. L'azote utilisé est débarrassé de l'oxygène par passage sur la tournure de cuivre chauffée et dans un piège à air liquide; l'arrangement expérimental permet en outre d'y introduire de faibles quantités de gaz étrangers. L'oxyde de carbone commercial à 99 % est utilisé sans purification.

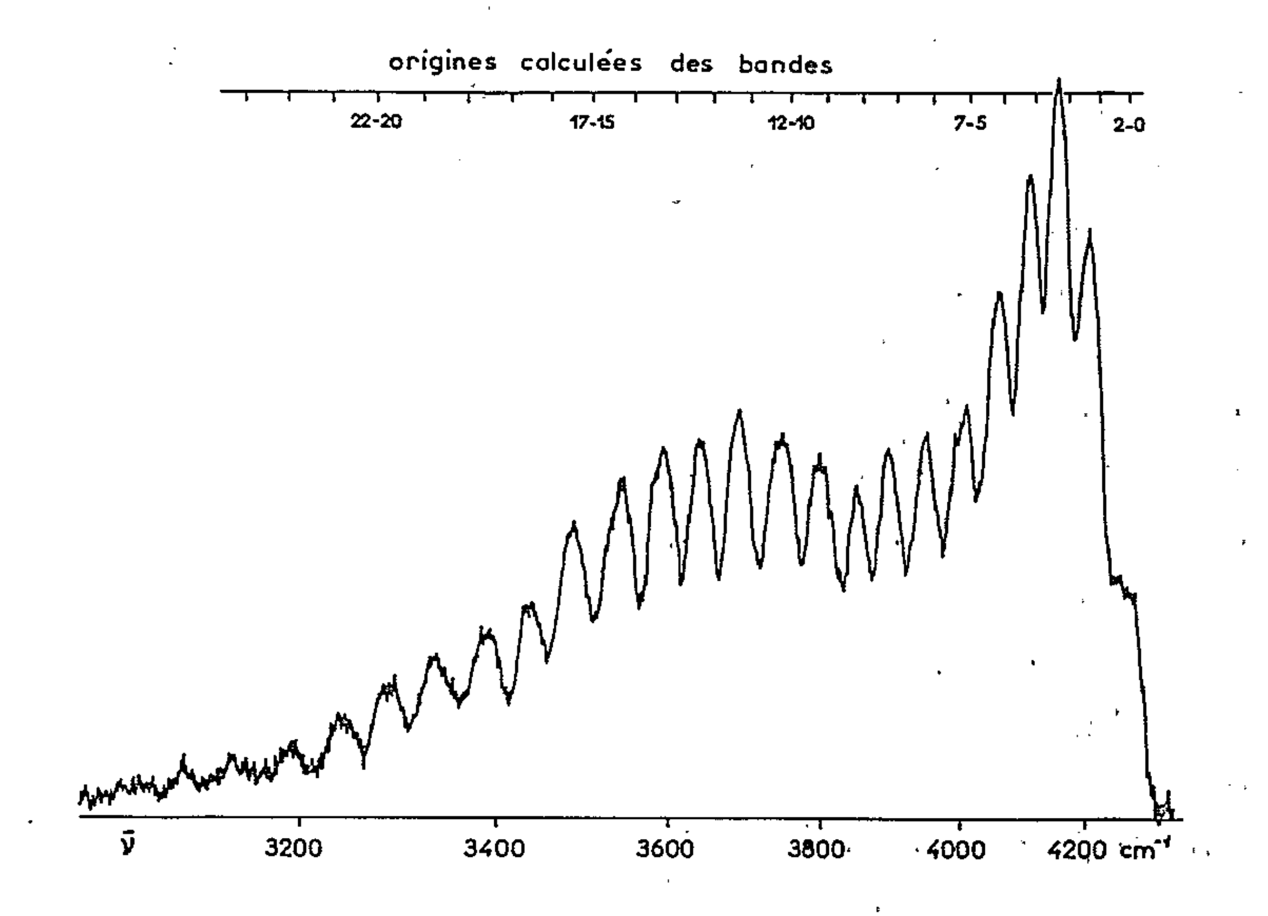
Le spectrophotomètre dérive d'un instrument décrit par Fastie [2]. Nous avons réalisé son adaptation à la région infrarouge en y adjoignant un système de miroirs de focalisation, un modulateur et un système de détection composé d'une cellule au sulfure de plomb interchangeable avec une cellule au séléniure de plomb. Chacune des cellules est refroidie à l'azote liquide. La dispersion est assurée par un réseau plan à 150 traits/mm (miroitement : 4 μ, 1er ordre). La totalité du trajet optique se trouve dans l'air sec.

Un examen minutieux des spectres enregistrés avec une grande variété de conditions expérimentales, combiné à l'utilisation de filtres optiques, nous a montré que la molécule CO en était seule responsable. Lorsque la pression dépasse 2,5 torr, une luminescence visible due à CN apparaît

(systèmes $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$ et $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$); elle peut être aisément éliminée par un filtre approprié.

Nous avons observé les bandes de rotation-vibration de la séquence $\Delta v = 1$ dont les plus intenses (1-0, 2-1, 3-2, 4-3) ont été analysées par Legay ([1]). Notre meilleur rapport signal/bruit nous permet de constater que l'intensité de l'émission est encore notable pour la bande 11-10. Mais, dans cette région (1800 cm^{-1}), la sensibilité de la cellule au séléniure de plomb décroît rapidement et limite l'observation.

Par contre, nos conditions expérimentales sont extrêmement favorables pour l'observation de la séquence $\Delta v = 2$. La figure présente un tracé du spectre enregistré à grande vitesse dans les conditions four-



nissant l'intensité maximale (pression : 2,8 torr; débits de gaz par brûleur, N_2 : 0,45 l/mn, CO : 0,08 l/mn; cellule PbSe; dans ces conditions, la post-luminescence rose de l'azote pur est observée dans la cellule à réflexions multiples). Dans ce tracé, les bandes ne sont pas résolues. Notre appareillage nous permet cependant d'obtenir la structure de rotation de ces bandes avec une résolution de l'ordre de 1 cm^{-1}. Les quatre premières bandes ont été analysées en détail et attribuées sans ambiguïté à la molécule CO.

Le spectre de la figure 1 présente des minimums qui coïncident approximativement avec les positions des origines des bandes. Son aspect général à faible résolution est très caractéristique d'une superposition partielle de bandes de vibration-rotation qui a d'ailleurs déjà été observée à propos de la molécule HCl produite et excitée par la réaction de l'hydrogène atomique sur le chlore ([3]). La molécule CO est excitée à des niveaux de vibration très élevés de l'état électronique fondamental puisqu'on observe une émission dans la région où doit se trouver l'origine de la bande 28-26. L'aspect du spectre varie beaucoup suivant les conditions expérimentales.

L'injection de CO dans la partie située entre la décharge et la postluminescence rose produit des molécules dont la température de vibration est élevée. Cette température augmente d'ailleurs lorsque le temps de transfert des espèces excitées provenant de la décharge diminue. Lorsqu'on injecte CO après la postluminescence rose, la température de vibration diminue rapidement. D'autre part, la répartition des intensités n'est pas régulière; elle présente des discontinuités au voisinage des bandes 28-26, 18-16 et 7-5.

La source d'énergie d'excitation de CO peut être un transfert direct à partir de molécules N_2 vibrationnellement excitées [1]. Les observations précédentes, associées au fait que les molécules N_2 vibrationnellement excitées jusqu'au niveau $v = 29$ de l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ ont été observées par absorption dans l'ultraviolet dans toute la partie comprise entre la décharge et la fin de la postluminescence rose [4], confirment ce point de vue. Le mécanisme d'échange apparaît cependant très obscur. On peut penser que l'énergie s'échange globalement par transfert sur les niveaux de CO en bonne coïncidence énergétique avec ceux de N_2, bien que les calculs théoriques montrent que cette possibilité est peu probable. Ces niveaux particuliers de CO, pour lesquels la coïncidence est meilleure que 200 cm^{-1}, sont $v = 7$, $v = 18$ et $v = 27$. Les discontinuités observées dans la répartition d'intensité des bandes pourraient être dues à la population préférentielle de ces niveaux. Il a été également suggéré [1] à la suite de certains travaux théoriques que l'excitation de CO ne pouvait se faire que par échange d'un seul quantum à la fois et qu'un tel échange serait favorisé par les valeurs voisines des quanta de vibration dans les deux molécules (les fréquences fondamentales de N_2 et CO sont respectivement 2 331 et 2 143 cm^{-1}). Dans ce cas, le nombre de collisions nécessaires pour porter CO du niveau $v = 0$ au niveau $v = 28$ semble beaucoup trop élevé pour être atteint avant qu'une désexcitation sur un niveau intermédiaire intervienne.

Les propriétés de la postluminescence de l'azote sont très sensibles aux impuretés contenues dans le gaz soumis à la décharge; nous avons pu constater que de faibles quantités d'oxygène augmentent l'intensité de la postluminescence. Young [5] a pu observer que de faibles quantités de SF_6 produisaient le même effet et mesurer directement l'accroissement du nombre d'atomes d'azote produits qu'il évalue à un facteur 60. Ces effets sont également importants sur la concentration des espèces responsables de l'excitation de CO. L'intensité globale de chimiluminescence de CO passe de 1 à 2 lorsque 0,04 % d'oxygène est introduit dans l'azote. L'addition de quantités plus importante d'oxygène supprime complètement l'émission due à CN sans modifier la chimiluminescence de CO. L'oxygène consommant les atomes d'azote par la réaction rapide $N + O_2 \rightarrow NO + O$, il est donc manifeste que l'émission due à CO est indépendante des atomes d'azote. L'émission de CO décroît ensuite très lentement à mesure que la

concentration en oxygène augmente. Une faible concentration de SF_6 non mesurable dans l'appareillage actuel multiplie l'intensité de l'émission infrarouge par un facteur approximativement égal à 1,5. Ce facteur, sans commune mesure avec l'augmentation du nombre d'atomes d'azote détectée par Young, montre que les atomes d'azote ne jouent qu'un rôle mineur dans l'excitation de CO. L'effet de SF_6 se manifeste pendant plusieurs jours après son introduction.

Les impuretés étudiées perturbent la population relative des divers niveaux de vibration de la molécule CO. Lorsqu'on ajoute de l'oxygène, la décroissance d'intensité est plus rapide pour les bandes provenant des niveaux de vibration élevés que pour les bandes dont le niveau supérieur est bas. Par exemple le rapport des intensités de la bande 3-1 et de la bande 12-10 prend successivement les valeurs 2 (pas de O_2) 2,5 (0,8 % de O_2) et 4 (1,6 % de O_2). La présence d'oxygène jusqu'à une proportion d'environ 0,1 % favorise le transfert d'énergie sur la molécule CO sans perturber sensiblement la température de vibration. Au contraire un excès d'oxygène contribue à une mise en équilibre thermique rapide du système et confirme l'efficacité particulière de l'oxygène dans la relaxation vibrationnelle de CO. L'addition de faibles quantités de SF_6 modifie de façon encore plus nette la population relative des divers niveaux d'énergie de CO. On constate par exemple que le rapport précédent prend la valeur 1,4. SF_6 semble donc ralentir la mise en équilibre thermique des molécules CO ou de l'espèce que leur transmet l'énergie d'excitation et devrait accroître l'intensité de l'émission stimulée observée dans ce système (6).

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) F. Legay et P. Barchewitz, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5305; N. Legay-Sommaire et F. Legay, *J. Phys.*, 25, 1964, p. 917; F. Legay, *Ibid.*, 25, 1964, p. 999.

(2) N. G. Fastie, *J. Opt. Soc. Amer.*, 42, 1952, p. 641.

(3) J. K. Cashion et J. C. Polanyi, *Proc. Roy. Soc.*, A, 258, 1960, p. 529.

(4) Y. Tanaka, F. R. Innes, A. S. Jursa et M. Nakamura, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 1183.

(5) R. A. Young, R. L. Sharpless et R. Stringham, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 117.

(6) N. Legay-Sommaire, L. Henry et F. Legay, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3339.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Institut National des Sciences Appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein, Lyon-Villeurbanne, Rhône.*)

RAYONS X. — *Échelle de structure d'une substance hétérogène en diffusion multiple des rayons X aux petits angles.* Note (*) de MM. **Henry Brusset** et **Jean-Roger Donati**, présentée par M. Paul Pascal.

Une nouvelle détermination de caractéristiques d'hétérogénéité est présentée.

L'interprétation de la diffusion des rayons X aux petits angles par une substance hétérogène, macroscopiquement isotrope, conduit à caractériser sa structure par des « fonctions de paires », ainsi nommées parce qu'elles traduisent, pour chaque valeur de leur argument t, les propriétés de la matière en deux points quelconques distants de t. Ce sont :

— la fonction de Patterson de la fluctuation de masse spécifique, dont nous utiliserons la valeur normée à l'unité de masse irradiée : $p(t)$;

— la fonction de Patterson projetée : $q(t) = 2\int_0^\infty p\left(\sqrt{t^2+z^2}\right) dz$.

Il est possible de déduire ([1]) des diagrammes de diffusion simple quatre « grandeurs typiques » liées à ces fonctions, à savoir : $p(\text{o})$ et $p'(\text{o})$, valeurs à l'origine de $p(t)$ et de sa dérivée première; $q(\text{o})$, valeur à l'origine de $q(t)$; $j(\text{o})$ définie par la relation

$$j(\text{o}) = 2\int_0^\infty q(t)\,dt = 2\pi\int_0^\infty p(t)\,t\,dt.$$

En collimation linéaire (fentes infiniment hautes et étroites), ces grandeurs se calculent par les relations

$$p'(\text{o}) = -\frac{4\pi^2}{m\nu A_T}\lim(s\,\text{grand})\,s^3\,J(s) \tag{1}$$

qui traduit la loi de Porod,

$$p(\text{o}) = \frac{2\pi}{m\nu A_T}\int_0^\infty s\,J(s)\,ds, \tag{2}$$

$$q(\text{o}) = \frac{A_0}{m\nu A_T}, \tag{3}$$

$$j(\text{o}) = \frac{J(\text{o})}{m\nu A_T}, \tag{4}$$

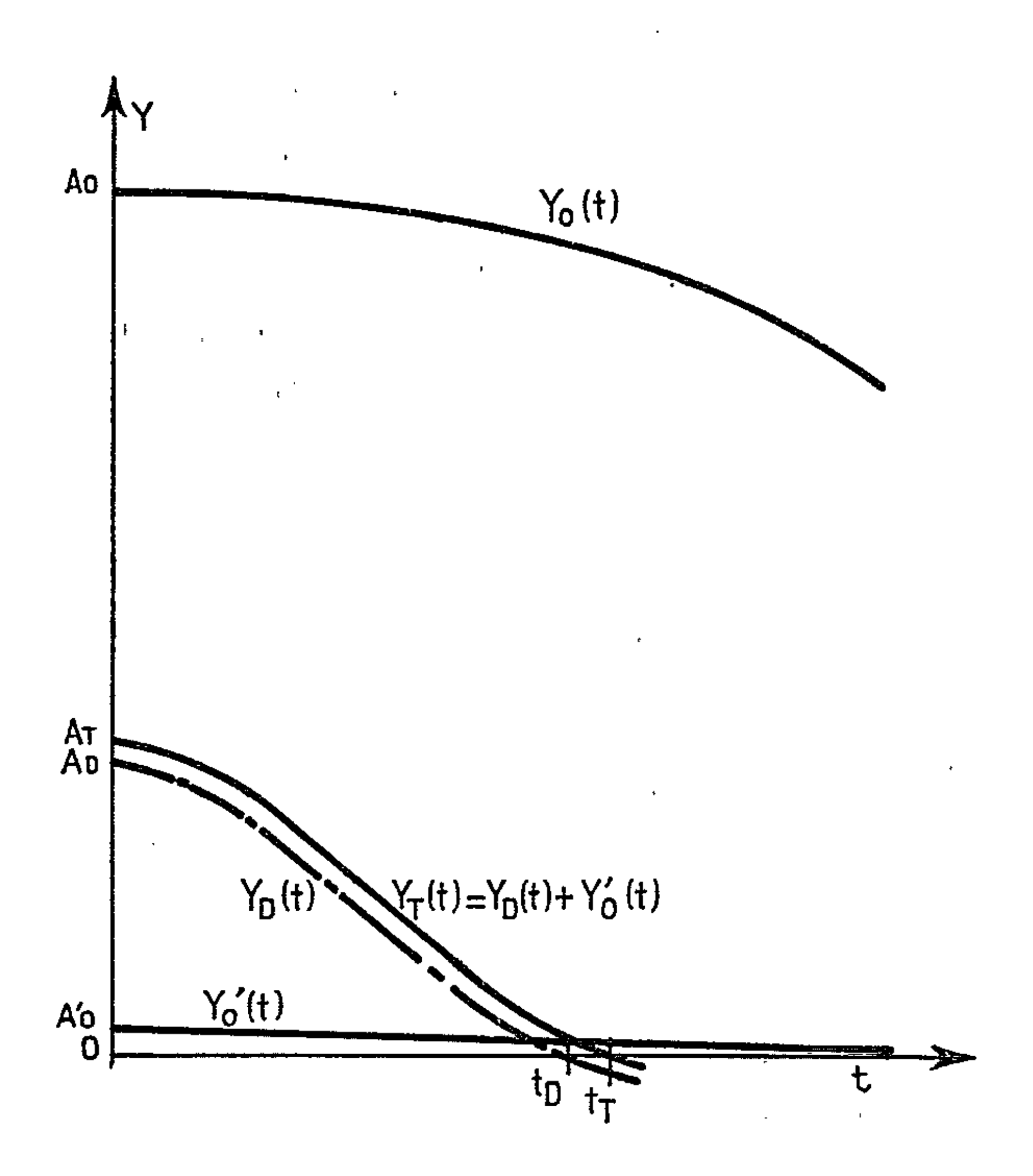
avec

$$\nu = 0{,}007\,16\,\lambda^2, \qquad A_T = 2\int_0^\infty I(s)\,ds, \qquad A_0 = 2\int_0^\infty J(s)\,ds.$$

$I(s)$ et $J(s)$ sont respectivement l'intensité transmise et l'intensité diffusée à l'angle θ tel que $s = 2\theta/\lambda$ (λ, longueur d'onde en angströms de la radiation utilisée), m est la « charge » de l'échantillon (g/cm²).

Les rapports $-p(\text{o})/p'(\text{o})$, $q(\text{o})/p(\text{o})$, $j(\text{o})/q(\text{o})$ définissent chacun un « diamètre moyen » des hétérogénéités, désigné par le terme général d'échelle de structure.

Lorsque cette échelle de structure atteint quelques centaines d'angströms, la diffusion ne peut plus être considérée comme simple, même pour de faibles charges. On constate alors que, seule, la grandeur $p'(o)$ calculée par la formule (1) demeure indépendante du degré de multiplicité de la diffusion. Les autres relations conduisent à des fonctions décroissantes de la charge, dont on est amené, pour évaluer l'échelle de structure, à chercher la limite quand m tend vers zéro.



Ce problème peut être éludé pour $p(o)$, lorsque la substance comporte deux phases homogènes, l'une de masse spécifique μ, l'autre de masse spécifique voisine de zéro :

$$p(o) = \mu - \overline{\mu},$$

où $\overline{\mu}$ est la masse spécifique apparente de l'échantillon.

$q(o)$ se calcule directement lorsqu'il est possible de séparer du faisceau transmis le résidu du faisceau direct, d'intensité $I'_0(s)$:

$$q(o) = \frac{1}{m\nu} \operatorname{Log} \frac{A_T}{A'_0}, \qquad \text{où} \quad A'_0 = 2\int_0^\infty I'_0(s)\, ds.$$

Il reste donc à évaluer $q(o)$ lorsque cette séparation est impossible, et à étudier l'influence de la charge sur $j(o)$. Nous sommes partis pour cela du traitement mathématique ([2]) de la diffusion multiple et en particulier des formules de réciprocité de Fourier liant les fonctions $J(s)$ et $q(t)$ d'une part, $I(s)$ et $q(o) - q(t)$ d'autre part.

En collimation linéaire, ces formules s'écrivent

(5) $$J(s) = 2\exp(-ma_m - md_m)\int_0^\infty Y_0(t)\{\exp[m\nu q(t)] - 1\}\cos(2\pi ts)\,ds,$$

(6) $$I(s) = 2\exp(-ma_m)\int_0^\infty Y_0(t)\exp\{m\nu[q(t) - q(0)]\}\cos(2\pi ts)\,ds,$$

où $Y_0(t)$ est la transformée de Fourier en cosinus de la distribution d'intensité directe, a_m le coefficient d'absorption massique, $d_m = \nu q(0)$ le coefficient de diffusion massique.

Détermination de $j(0)$ lorsque la diffusion est peu multiple. — Supposons le faisceau direct suffisamment étroit pour que sa distribution d'intensité $I_0(s)$ soit assimilable à une distribution de Dirac :

$$I_0(s) = A_0\,\delta_{s(0)}.$$

Dans ces conditions :

$$Y_0(t) = A_0.$$

L'intensité diffusée dans la direction d'incidence est donnée par la formule (6) :

$$J(0) = 2A_0\exp(-ma_m - md_m)\int_0^\infty\{\exp[m\nu q(t)] - 1\}\,dt.$$

En raison de la multiplicité de la diffusion, la relation (4) conduit, non pas à $j(0)$, mais à une fonction de m que nous noterons $j_m(0)$. Compte tenu de la définition du coefficient d'absorption massique $[\exp(-ma_m) = A_T/A_0]$, il vient

$$j_m(0) = \frac{J(0)}{m\nu A_T} = \frac{2}{m\nu}\exp(-md_m)\int_0^\infty\{\exp[m\nu q(t)] - 1\}\,dt.$$

Les conditions de décroissance et de régularité de la fonction $q(t)$ permettent de développer l'intégrale en série de puissances croissantes de m :

$$j_m(0) = 2\exp(-md_m).\int_0^\infty q(t)\,dt\left[1 + \frac{m\nu}{2}\frac{\int_0^\infty q^2(t)\,dt}{\int_0^\infty q(t)\,dt} + \ldots\right].$$

Par suite, pour les petites valeurs de $md_m = m\nu q(0)$:

$$j_m(0) \sim j(0)\exp[(k-1)\,md_m], \qquad \text{avec}\quad k = \frac{1}{2}\frac{\int_0^\infty q^2(t)\,dt}{q(0)\int_0^\infty q(t)\,dt}.$$

Cette décroissance de $j_m(0)$ suivant une fonction exponentielle de la charge a été vérifiée sur plusieurs échantillons de noirs de carbone de

structure moyenne. Pour le Vulcan 3 H. A. F. nous avons obtenu, par exemple, les résultats suivants :

m (g/cm²)..............	0,065	0,095	0,106	0,114	0,142	0,173	0,206	0,260
$j_m(0)$ (g.cm⁻³Å²) × 10⁵...	1,65	1,52	1,45	1,37	1,15	1,05	0,985	0,701

dont on déduit, en coordonnées semi-logarithmiques, la valeur

$$j(0) = 2,30.10^5 \text{g.cm}^{-3} \text{Å}^2.$$

Dans cet exemple particulier, la valeur expérimentale du coefficient k a été trouvée égale à 0,49. Elle est supérieure aux valeurs qu'on peut calculer à partir des approximations de $q(t)$ habituellement choisies ($k = 0,34$ pour une gaussienne). La fonction $q(t)$ décroît donc plus rapidement que ces approximations pour les grandes valeurs de t.

Détermination de $q(0)$ quand le résidu de faisceau direct est négligeable. — Désignons par $Y'_0(t)$, $Y_T(t)$ et $Y_D(t)$ les transformées de Fourier en cosinus des distributions respectives d'intensité résiduelle, d'intensité transmise et d'intensité diffusée. La configuration relative de ces fonctions est schématisée sur la figure.

L'inversion de Fourier des formules (5) et (6) conduit aux relations

$$(5') \qquad q(t) = \frac{1}{m\nu} \text{Log} \left\{ 1 + \exp(ma_m + md_m) \frac{Y_D(t)}{Y_0(t)} \right\}$$

$$(6') \qquad q(0) - q(t) = -\frac{1}{m\nu} \{ ma_m + \text{Log} Y_T(t) - \text{Log} Y_0(t) \}.$$

Lorsque par suite de la forte épaisseur de l'échantillon, le résidu de faisceau direct est négligeable, on ne peut obtenir expérimentalement que les distributions d'intensité incidente et d'intensité transmise. Seule est alors calculable la fonction $q(0) - q(t)$, qui prend la valeur $q(0)$ quand t égale la plus petite racine positive t_D de $Y_D(t)$.

Pour déterminer cette racine, nous utilisons le fait que dans le cas considéré, $Y_T(t)$ s'annule pour une valeur t_T très voisine de t_D.

Le second membre de (6'), égal à $q(0) - q(t)$ sur le segment $(0, t_D)$, varie de $q(0)$ à $+\infty$ sur le petit intervalle (t_D, t_T). Cette transition s'accompagne d'une brusque variation de courbure, qui permet la détermination graphique de $q(0)$.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) J. L. Soule, *J. Phys.*, supplément au n° 7, 18, 1957, p. 90 A-102 A.
([2]) V. Luzzati, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 643-648.

(*Centre de Recherches de Chimie, École Centrale des Arts et Manufactures,* 1, *rue Mongolfier, Paris,* 3ᵉ
et *Centre de Recherches et d'Essais de Chatou, É. D. F.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Durée de vie des excitons piégés.*
Note (*) de M. **Paul Pesteil**, transmise par M. Alfred Kastler.

L'hypothèse de niveaux excitoniques piégés permet de calculer les durées de vie des émissions retardées.

Dans une Note précédente [1], on a essayé d'interpréter les propriétés optiques et électriques des cristaux aromatiques en utilisant des résultats relatifs à la structure de leurs spectres d'absorption [[2], [3]]; certains résultats expérimentaux ont même pu être retrouvés quantitativement grâce à des hypothèses que nous rappelons :

1° Les deux premières transitions électroniques S — S* et S — T* ont des structures quasi hydrogénoïdes voisines, de la forme

$$\nu_s = A - \frac{B}{n^2} \quad \text{et} \quad \nu'_T = A' - \frac{B}{n^2} \quad (n \text{ entier}); \tag{1}$$

2° les niveaux les plus bas n'apparaissent pas dans les spectres optiques qui débutent au niveau $n = 3$ (ou 4); ceci a été vérifié pour de nombreuses substances en absorption et en fluorescence [[2], [3]]. Nous supposerons que cela est vrai aussi pour les transitions S — T*;

3° les transitions thermiques sont possibles entre tous les niveaux; le niveau le plus bas apparaissant dans les transitions optiques joue le rôle de centre luminogène; les niveaux inférieurs jouant le rôle de trappes;

4° nous supposerons de plus que les spectres d'excimères (lorsqu'ils existent) proviennent du niveau $n = 1$ du singulet [4]; dans ce cas, ce niveau n'est évidemment plus une trappe.

Une propriété importante de l'électron piégé est le temps qu'il passe dans la trappe (sa durée de vie τ); τ est fonction de trois paramètres qui sont : la température T de l'échantillon, la profondeur E de la trappe et une fréquence s voisine des fréquences de vibration du réseau. Ces quantités sont liées entre elles par les trois relations suivantes [5] :

$$\log\tau + \log s = \frac{119}{191}\frac{E}{T}; \tag{2}$$

$$E = \frac{119}{191}\log s\, T_m; \tag{3}$$

$$\log\tau = \log s\,\frac{T_m - T}{T}; \tag{4}$$

(les énergies sont exprimées en cm^{-1}, les fréquences s en hertz, les logarithmes sont à base 10 et T_m est la température pour laquelle l'émission de thermoluminescence est maximale).

L'exploitation des résultats de Singh et Lipsett [6] et de Siebrand [7] nous a déjà fourni la relation suivante [1] :

$$E = 18\, T_m. \tag{5}$$

L'identification des relations (3) et (5) permet de calculer s pour la fluorescence retardée dont nous proposons le mécanisme sur la figure 1. On trouve $s_1 = 1{,}77.10^{11}$ (6 cm^{-1}); cette fréquence est un peu faible, puisque les fréquences de libration des molécules aromatiques sont de l'ordre de quelques dizaines de cm^{-1} [8]; mais il en est de même en phosphorescence minérale [5] où s est encore plus faible (de 10^8 à 10^9).

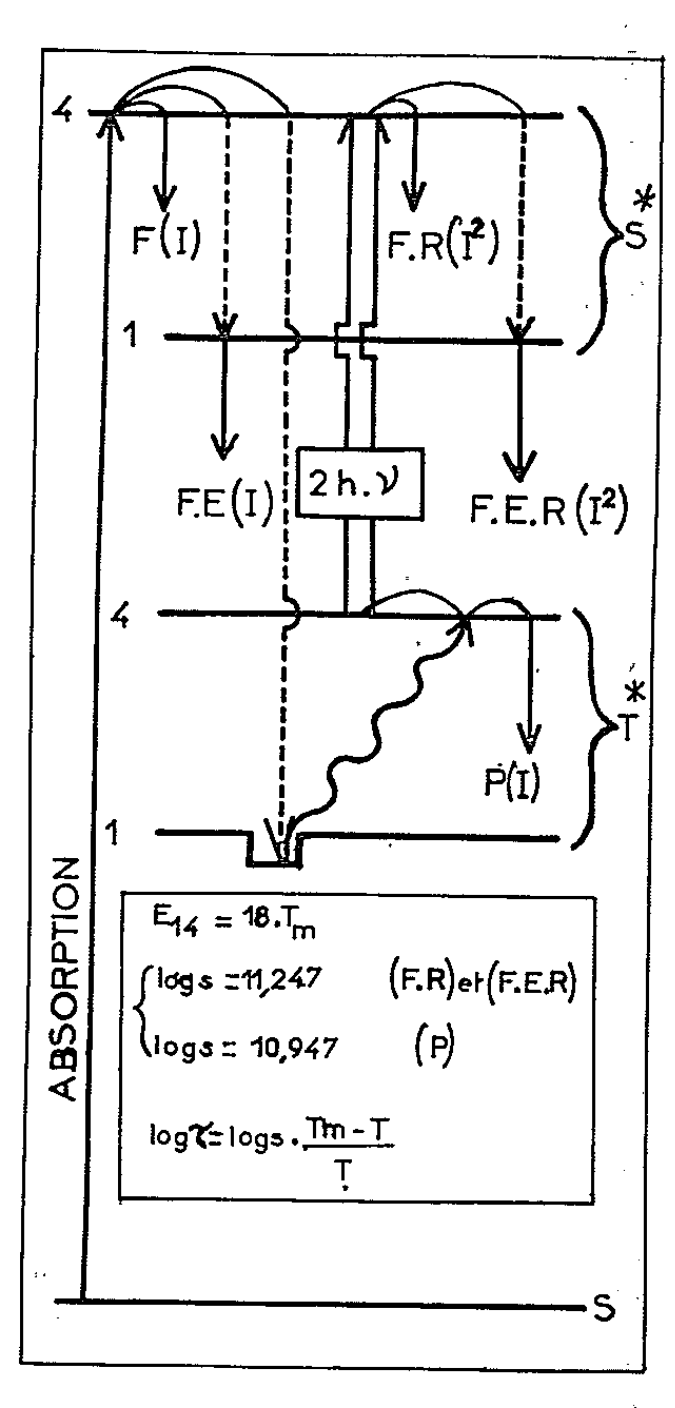


Fig. 1. — Mécanisme de production des émissions lumineuses par les cristaux aromatiques. (E, fluorescence; F. R., fluorescence retardée; F. E., fluorescence d'excimère; F. E. R., fluorescence d'excimère retardée; P, phosphorescence; I, propriété proportionnelle à l'intensité de la lumière excitatrice; I², propriété proportionnelle au carré de l'intensité de la lumière excitatrice.)

Les niveaux 2 et 3 de l'exciton n'ont pas été représentés.

Deux résultats récents que nous avons choisis entre beaucoup d'autres vont nous permettre de confronter nos hypothèses avec l'expérience; ce sont ceux obtenus par Mc Glynn d'une part [9] et par Weisz d'autre part [10]. Nous reproduisons ces résultats dans le tableau I.

Notons avec Mc Glynn que la durée de vie de la phosphorescence P est le double de celles de la fluorescence retardée F. R. et de la fluorescence d'excimère retardée F. E. R.; nous y voyons, comme lui, une preuve que les F. R. et F. E. R. sont des processus du second ordre et la phosphorescence P un processus du premier ordre; pour le présent travail, cela

entraîne une valeur de s relative à la phosphorescence moitié de celle de s_1 ; nous avons donc : $s_2 = 0,88.10^{11}$ Hz= 3 cm^{-1}.

TABLEAU I.

Substance.	Milieu.	Température	τ F. R. (m. s).	τ F. E. R. (m. s).	τ P (m. s).	Réf.
Pyrène	Nujol	296	3	3	–	(9)
		258	20	20	40	(9)
		243	30	30	60	(9)
		238	50	50	100	(9)
Naphtalène.........	Pur	293	0,2	–	–	(10)

La relation (2) permet de calculer la profondeur E de la trappe si l'on se donne les durées de vie τ de la fluorescence retardée du pyrène dans

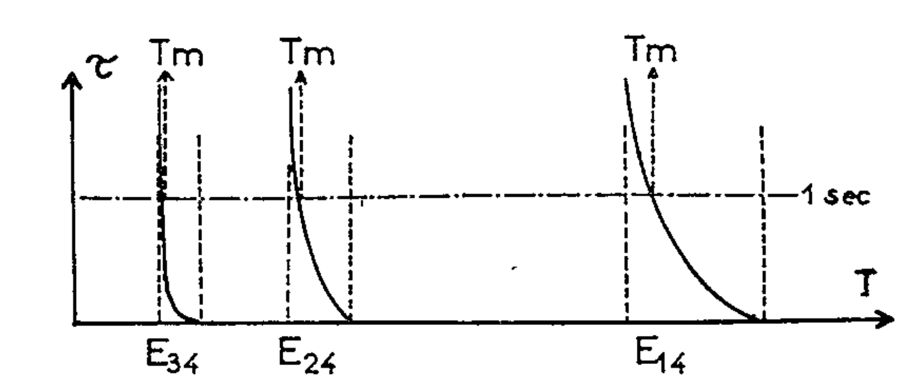


Fig. 2. — Variation de la durée de vie τ avec la température T.
E_{14}, E_{24}, E_{34}, profondeur de chacune des trappes;
T_m, température pour laquelle la durée de vie est de 1 s
(température voisine de celle du maximum de thermoluminescence).

le nujol; on trouve des valeurs comprises entre 3 800 et 4 100 cm^{-1} qui ont bien l'ordre de grandeur attendu [on avait trouvé 3 470 cm^{-1} dans le cas de l'anthracène cristallisé pur (1); mais il faut remarquer que les énergies E sont plus grandes dans le cas des solutions que dans le cas des cristaux purs, car elles sont inversement proportionnelles au carré de la constante diélectrique du milieu (11)].

En ce qui concerne le naphtalène cristallisé, (10), la structure du spectre d'absorption (2) permet de calculer la profondeur E de la trappe (E = 3 380 cm^{-1}); la relation (2) nous donne $\tau = 0,15$ m.s, résultat en bon accord avec la mesure de Weisz (10).

Sur la figure 1, nous ne considérons qu'une seule trappe correspondant au niveau $n = 1$ de l'exciton; les niveaux $n = 2$ et $n = 3$ étant moins éloignés du niveau luminescent correspondront à des températures d'extraction bien plus basses que la température ordinaire. Singh et Lipsett (6) les ont trouvées vers 7 et 35° pour l'anthracène cristallisé.

On peut donc prévoir que, selon le cas, il existera deux ou trois domaines de températures où seront perceptibles les émissions retardées; en dehors de ces domaines, on n'observera ni phosphorescence ni fluorescences retardées (F. R. ou F. E. R.). La relation (4) montre également que ces

domaines sont d'autant plus étroits que la température d'extraction de la trappe est plus basse. Nous avons schématisé ces remarques sur la figure 2.

Le schéma que nous proposons dans la présente Note est simplifié à l'extrême; il devra évidemment être aménagé pour rendre compte d'autres propriétés; remarquons par exemple que les valeurs de E ne sont certainement pas définies avec précision; les niveaux correspondants sont probablement diffus, surtout à haute température. D'autre part, le nombre de trappes doit varier avec la substance et le milieu choisis. Il faudrait également tenir compte de la durée de vie propre aux niveaux luminogènes.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) P. PESTEIL et J. P. DANOY, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1505.
(2) P. PESTEIL, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 661.
(3) M. BENARROCHE, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 2973.
(4) A. CIAIS et P. PESTEIL, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 654.
(5) J. T. RANDALL et M. H. WILKINS, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 184, 1945, p. 366.
(6) S. SINGH et F. LIPSETT, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 1163.
(7) W. SIEBRAND, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 3951.
(8) A. KASTLER et A. ROUSSET, *J. Phys. Rad.*, 2, 1941, p. 49.
(9) F. J. SMITH et S. P. MC GLYNN, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 4308.
(10) S. Z. WEISZ, A. B. ZAHLAN, p. GILREATH et R. C. JARNAGIN, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 3491.
(11) A. CIAIS, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1145.

(*Laboratoire de Physique P. C. B. I., Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

ÉLECTROLUMINESCENCE. — *Étude de la brillance d'une cellule électroluminescente gazeuse soumise à un champ électrique alternatif. Effet de la pression.* Note (*) de MM. **Jean Hoarau**, **Roger Ventre** et **François Abetino**, transmise par M. Alfred Kastler.

Nous étudions l'influence de la pression sur l'émission lumineuse d'une cellule à décharge gazeuse soumise à un champ électrique alternatif. Pour des pressions optimales, nous mettons en évidence deux maximums d'intensité lumineuse dont l'un semble lié à un effet de surface d'électrode et l'autre à un effet de volume de la couche gazeuse.

Nous nous proposons, dans une série de Notes, d'étudier des cellules à décharge gazeuse d'un type analogue à celle utilisée dans un travail antérieur ([1]) pour nous permettre de poursuivre notre comparaison, chaque fois que cela sera possible, entre l'électroluminescence gazeuse et l'électroluminescence des solides.

Notons d'abord que nos cellules ne fonctionnent qu'avec des tensions alternatives, comme les cellules organiques et minérales. Le seuil d'éclairement, dans les meilleures conditions de pressions, a lieu pour des champs électriques de 10^4 V/cm, ordre de grandeur à rapprocher de ceux observés en électroluminescence organique ([2]).

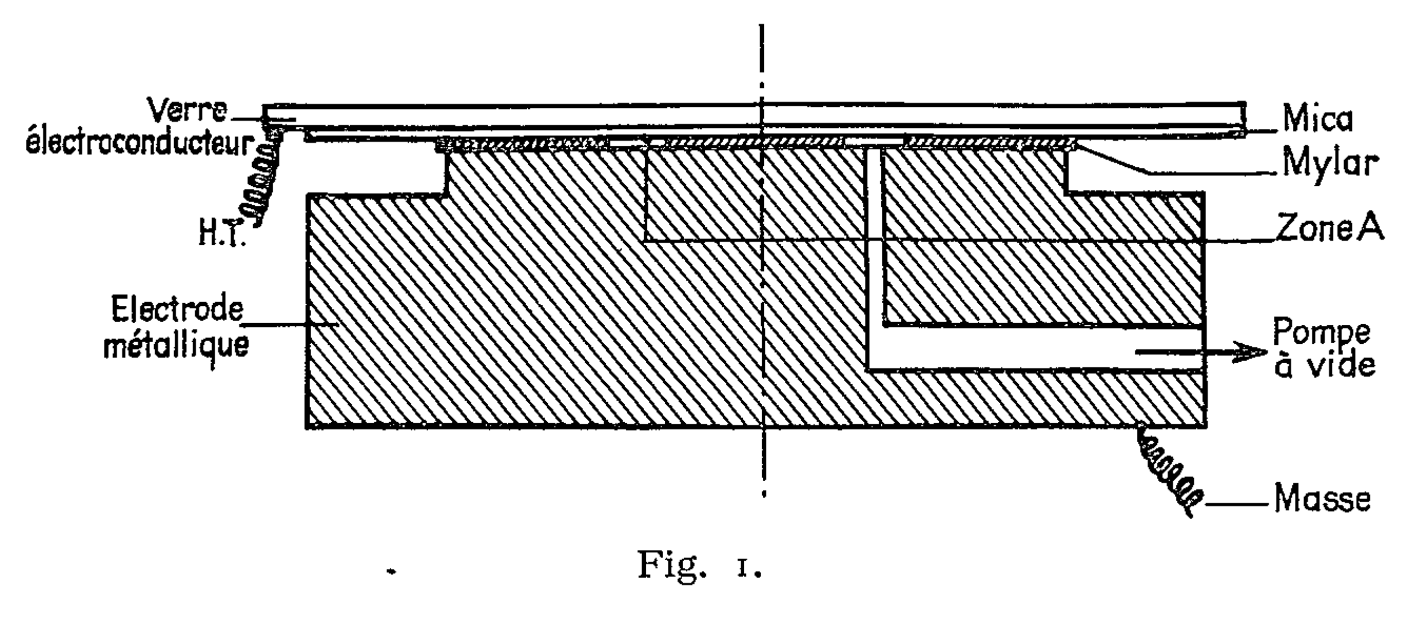


Fig. 1.

La cellule utilisée ici (*fig.* 1) présente la particularité suivante : elle nous permet de faire varier la pression du gaz dans la cavité A en forme de couronne; cette zone A où se limite la décharge a une épaisseur de l'ordre de 40 μ.

1. *Courbes donnant la brillance de la décharge en fonction de la pression de l'air* (*fig.* 2). — Elles sont obtenues en faisant varier la pression de 1 à 760 mm de mercure en 15 mn pour différentes valeurs de la tension alternative sinusoïdale de fréquence 100 Hz. Nous observons toujours deux maximums de brillance croissant avec la tension appliquée : mais, tandis que le premier maximum semble toujours se produire pour 100 mm de mercure, le minimum et le deuxième maximum se déplacent nettement vers les pressions plus fortes lorsque la tension croît.

2° *Étude de la stabilité des extrémums de brillance.* — Pour cela, nous alimentons la cellule sous 550 V, nous fixons la pression successivement aux valeurs correspondant au premier maximum (100 mm de mercure), au minimum (320 mm de mercure), au deuxième maximum (500 mm de mercure) et nous suivons les variations de brillance en fonction du temps.

La brillance reste constante sous 100 mm de mercure (*fig.* 3, *a-b*) et 320 mm de mercure (*fig.* 4, *a-b*) tandis qu'elle décroît et se stabilise au bout de quelques minutes sous 500 mm de mercure (*fig.* 5, *a-b*). Nous

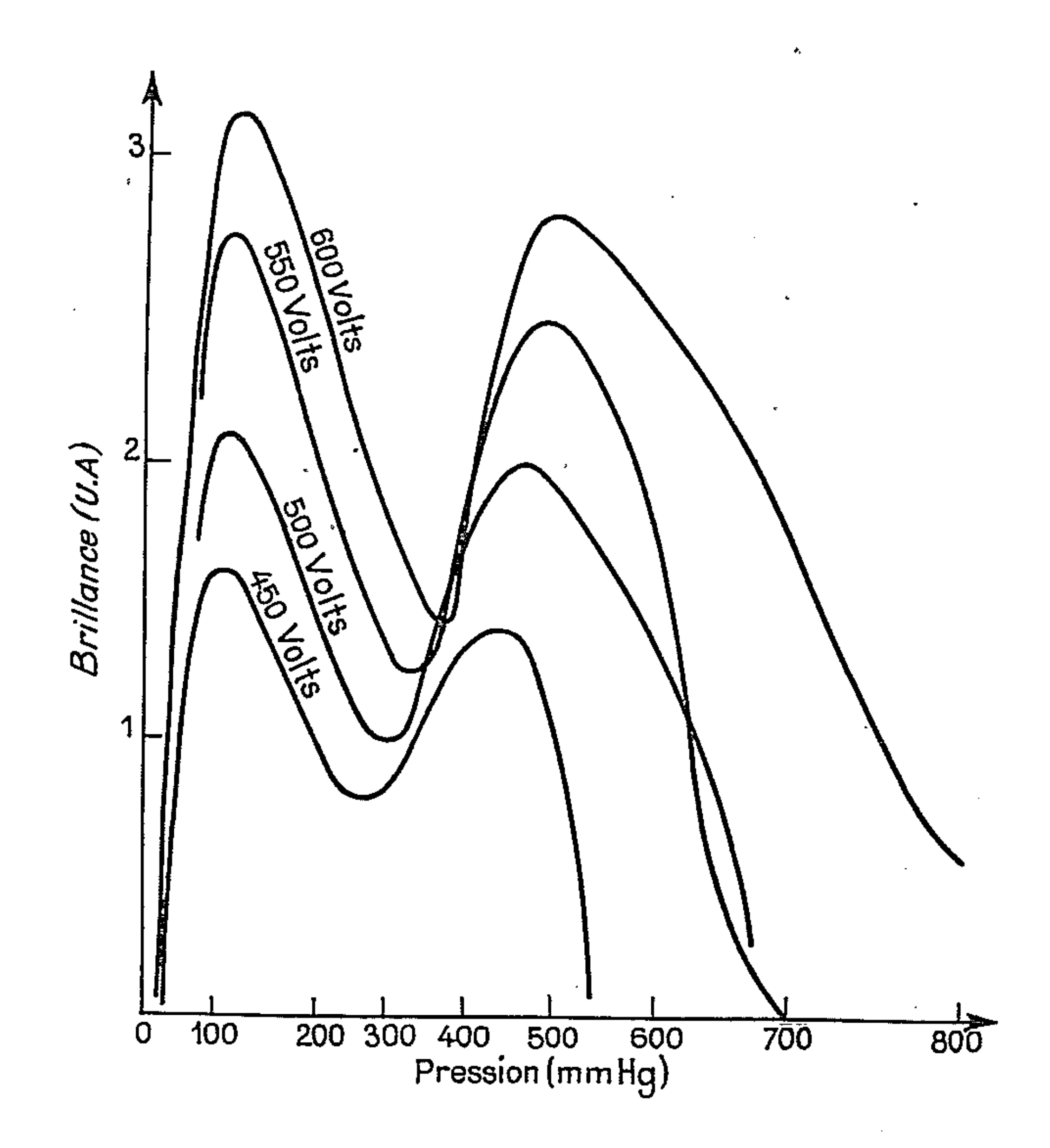


Fig. 2.

notons donc ici un comportement différent des deux maximums; signalons que l'étude à l'oscillographe de l'intensité en fonction du temps fait apparaître une onde stable pour le premier maximum alors qu'elle est instable pour le second.

Remarques. — *a.* Les résultats sont les mêmes si, au lieu de faire croître la pression, nous la faisons décroître de 760 à 1 mm de mercure et si, à la place de l'air, nous utilisons de l'oxygène ou de l'azote pur. Par contre, la décharge sous atmosphère d'hélium présente deux particularités : d'une part les extrémums de brillance sont déplacés vers les pressions élevées, d'autre part, lorsque la pression atmosphérique est atteinte, la brillance croît lentement pour se stabiliser, au bout de 15 mn, au niveau de celle du premier maximum.

b. Dans nos cellules, nous obtenons toujours le premier maximum de brillance alors que, pour apparaître, le deuxième maximum nécessite certaines conditions :

— l'épaisseur d'air soumis à la décharge doit être supérieure à 20 μ;

— la variation de pression ne doit pas être trop lente : lorsque la pression passe de 1 à 760 mm de mercure en un temps supérieur à 45 mn, ce maximum disparaît.

3. Origine des maximums. — L'observation visuelle de la brillance au cours de la variation de pression, nous a permis de relier, d'une part, le premier maximum stable à une émission lumineuse continue et homogène et, d'autre part, le deuxième maximum à une émission d'effluves

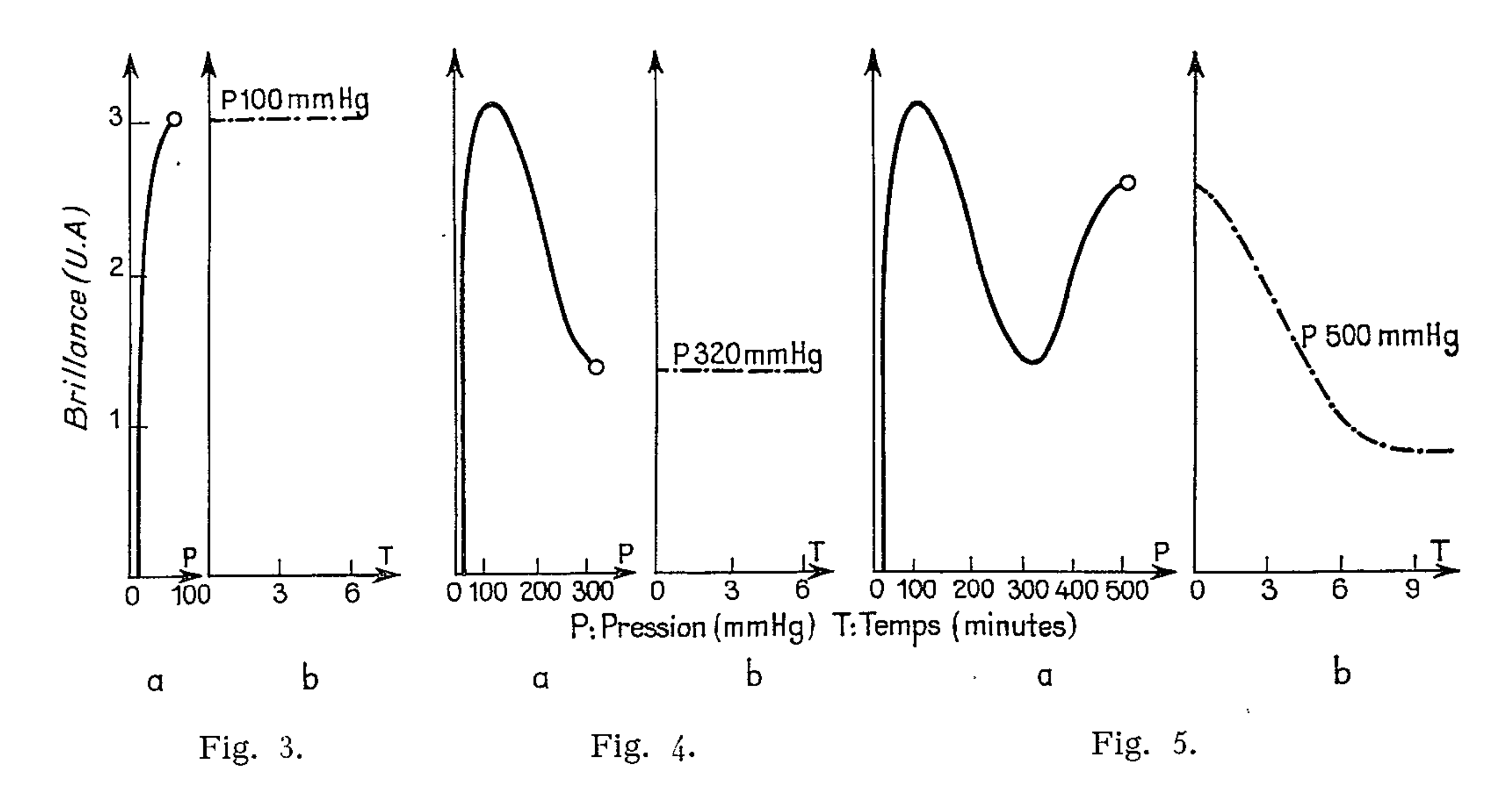


Fig. 3. Fig. 4. Fig. 5.

balayant la zone gazeuse interélectrode. Il semble que la brillance émise au voisinage du premier maximum soit due à une émission lumineuse à la surface des électrodes, chaque électrode étant tour à tour entourée d'une gaine anodique ou cathodique, où des processus de recombinaisons électrons-ions seraient à l'origine d'émissions radiatives.

Par contre la région du deuxième maximum serait due aux atomes neutres, ions atomiques ou moléculaires donnant lieu à des émissions radiatives dans le volume de la décharge : ce qui expliquerait qu'une trop grande diminution de l'épaisseur d'air entraîne la disparition du deuxième maximum.

Comment expliquer que la brillance passe par un maximum dans les deux sortes d'émission de surface et de volume ?

Une molécule ou un atome excité tombe du niveau d'énergie E_2 au niveau d'énergie E_1 avec une émission de photon mais ce processus ne saurait être considéré comme instantané; il a lieu un certain temps après l'excitation qui est la durée de vie du niveau E_2. Lorsque la pression

augmente le nombre de molécules ou d'atomes susceptibles d'être excités croît (il en est de même de la brillance) jusqu'à ce que leur nombre soit tel que les chocs entre les molécules devenant de plus en plus fréquents, celles-ci se désactivent avant que l'émission lumineuse n'ait pu avoir lieu; il s'ensuit que la brillance décroît.

Pour mieux connaître l'origine de la brillance, nous projetons de faire son étude spectrale.

Dans une prochaine publication, nous étudierons l'effet de la tension et de la fréquence sur la brillance de nos cellules.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) J. Hoarau et F. Abetino, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 646.
(2) A. Bernanose, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 396.

(*Laboratoire de physique P. C. B. 1, Faculté des sciences, place Victor-Hugo, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Désintégration du rhénium* 192. Note (*) de MM. **Jean Blachot, Édouard Monnand** et **André Moussa**, présentée par M. Louis Néel.

Étude par spectrométrie γ du rhénium 192 produit par la réaction nucléaire ^{192}Os (n, p) ^{192}Re avec des neutrons de 14-15 MeV. Le spectre γ de désexcitation de ^{192}Os a été mis en évidence ainsi que la période $T_{1/2} \simeq 6,2 \pm 0,8$ s du ^{192}Re.

L'isotope 192 du rhénium n'avait jamais été signalé à notre connaissance. Nous l'avons produit au moyen de la réaction nucléaire ^{192}Os (n, p) ^{192}Re. L'osmium enrichi à 98,7 % en ^{192}Os provenant du laboratoire d'Oak Ridge est irradié avec un flux de neutrons de 14-15 MeV de l'ordre de $10^9\,n.cm^{-2}.s^{-1}$, produit par un accélérateur Sames de 400 kV du Service des Accélérateurs du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.

L'étude de la désintégration du ^{192}Re a été effectuée à l'aide d'un spectromètre γ. Celui-ci comprend une sonde de détection (scintillateur INa activé au thallium de dimensions 4,5 cm × 5 cm couplé à un photomultiplicateur type 53 AVP) et deux analyseurs 400 canaux Intertechnique, type SA 40 B, fonctionnant l'un en sélecteur d'amplitude, l'autre en multiéchelle.

L'osmium placé dans une capsule en polyéthylène est transféré en 2 s par un tube pneumatique de l'accélérateur au détecteur. Une capsule vide de même dimension est irradiée et comptée dans les mêmes conditions pour éliminer son rayonnement parasite.

La durée d'irradiation est de 12 s. Le début des mesures est déclenché par l'arrivée de l'échantillon. Le spectre est mesuré pendant 12 s. Un deuxième comptage, effectué 18 s après, montre que toutes les raies (sauf celles de 130 keV) décroissent avec la même période. Le spectre (*fig.* 1) a été obtenu en accumulant 20 irradiations successives.

Les niveaux excités de faible énergie de l'osmium 192 sont déjà connus ([1]) (*fig.* 2), soit par excitation coulombienne, soit par la désintégration $^{192}Ir \xrightarrow{K} {}^{192}Os$. Nous retrouvons les raies γ : 205 keV (mélange 201,3-205,7 keV); 370 keV (374,4 keV); 295 keV (mélange probable de la transition de 283 et d'une autre transition); 480 keV (mélange 484,7 et 489). La transition de 570 keV doit probablement être placée plus haut dans le schéma de niveaux. Quant à celle de 130 keV, elle est due à la désintégration $^{191}Os \rightarrow {}^{191}Ir$. La période de ^{191}Os est de 15 jours, il est obtenu ici par la réaction ^{192}Os $(n, 2n)$ ^{191}Os.

La décroissance de l'activité du ^{192}Re a été mesurée en prenant, soit tout le spectre, soit une bande d'énergie cadrée sur chacune des raies. La période trouvée est la même dans tous les cas : $T_{1/2} = 6,2 \pm 0,8$ s. La figure 3 montre cette décroissance mesurée sur tout le spectre (3 *a*) et sur la raie de 295 keV (3 *b*).

Le rayonnement β a été étudié au moyen d'un scintillateur d'anthracène en limitant les comptages à une durée de 12 s et en soustrayant les composantes à plus longue période dues, soit aux autres isotopes formés dans ^{192}Os,

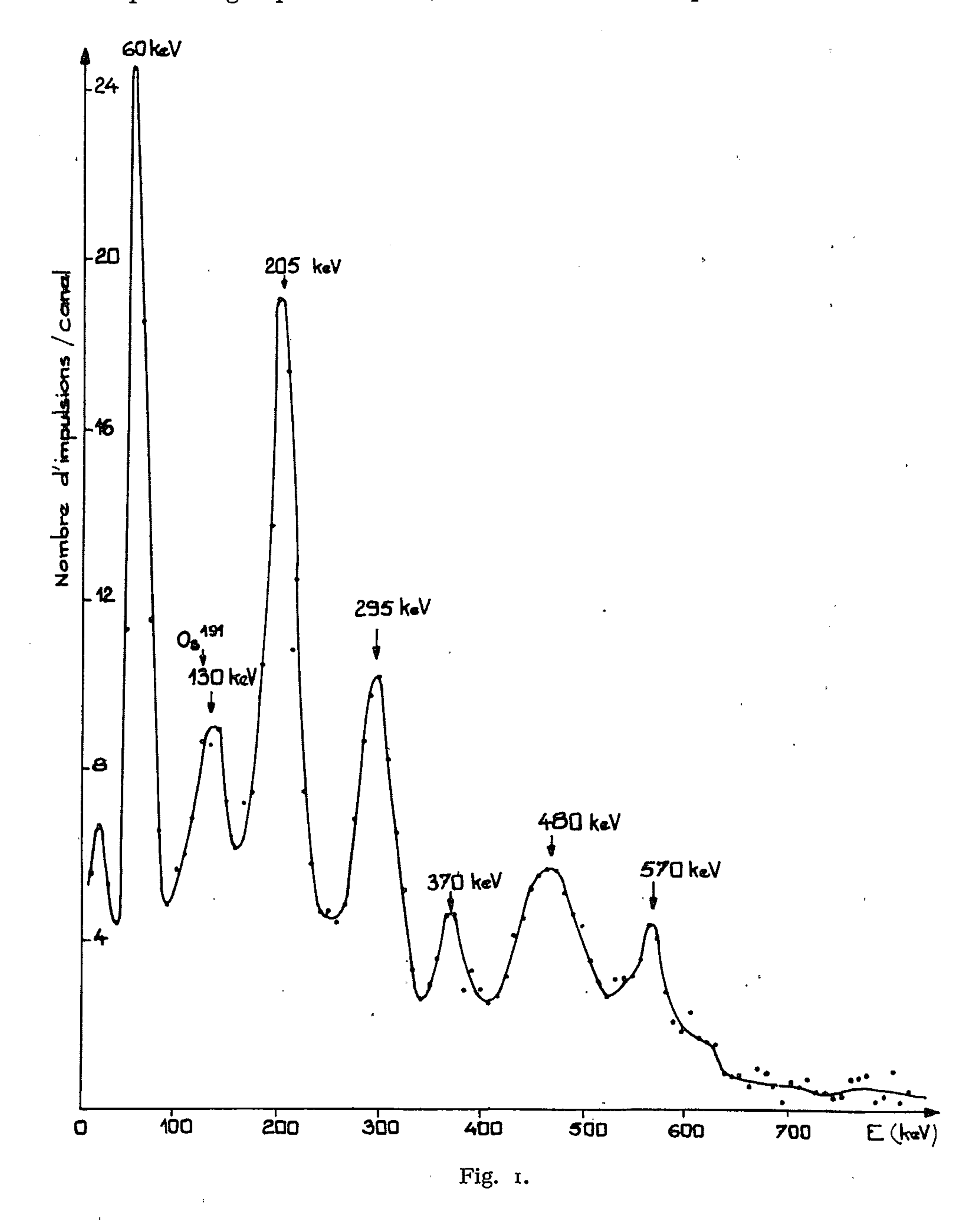


Fig. 1.

soit au container. On a également éliminé l'action du rayonnement γ par des mesures avec et sans écran (aluminium épaisseur 5 mm). Les faibles taux de comptage ne permettent pas une analyse par droite de Kurie, cependant l'énergie maximale du spectre est de l'ordre de 2,5 MeV et l'activité déduite du taux de comptage β est légèrement supérieure

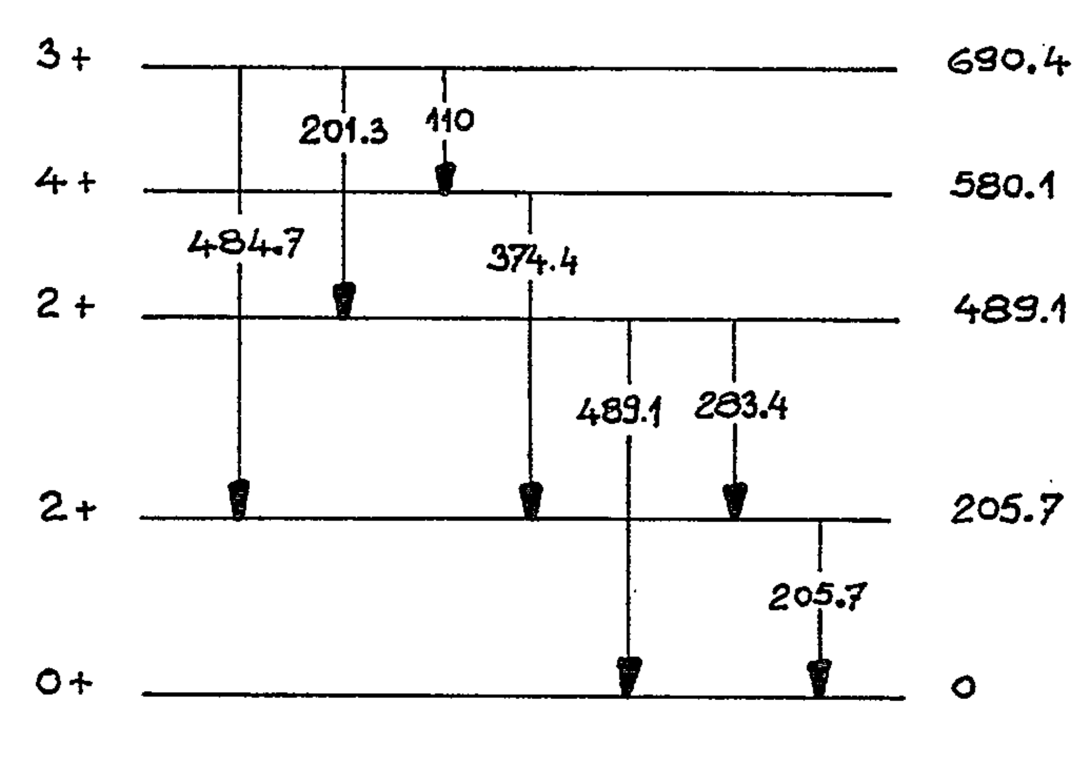

3 +
4 +
2 +
2 +
0 +
690.4
580.1
489.1
205.7
0
201.3
110
484.7
374.4
489.1
283.4
205.7

Fig. 2.

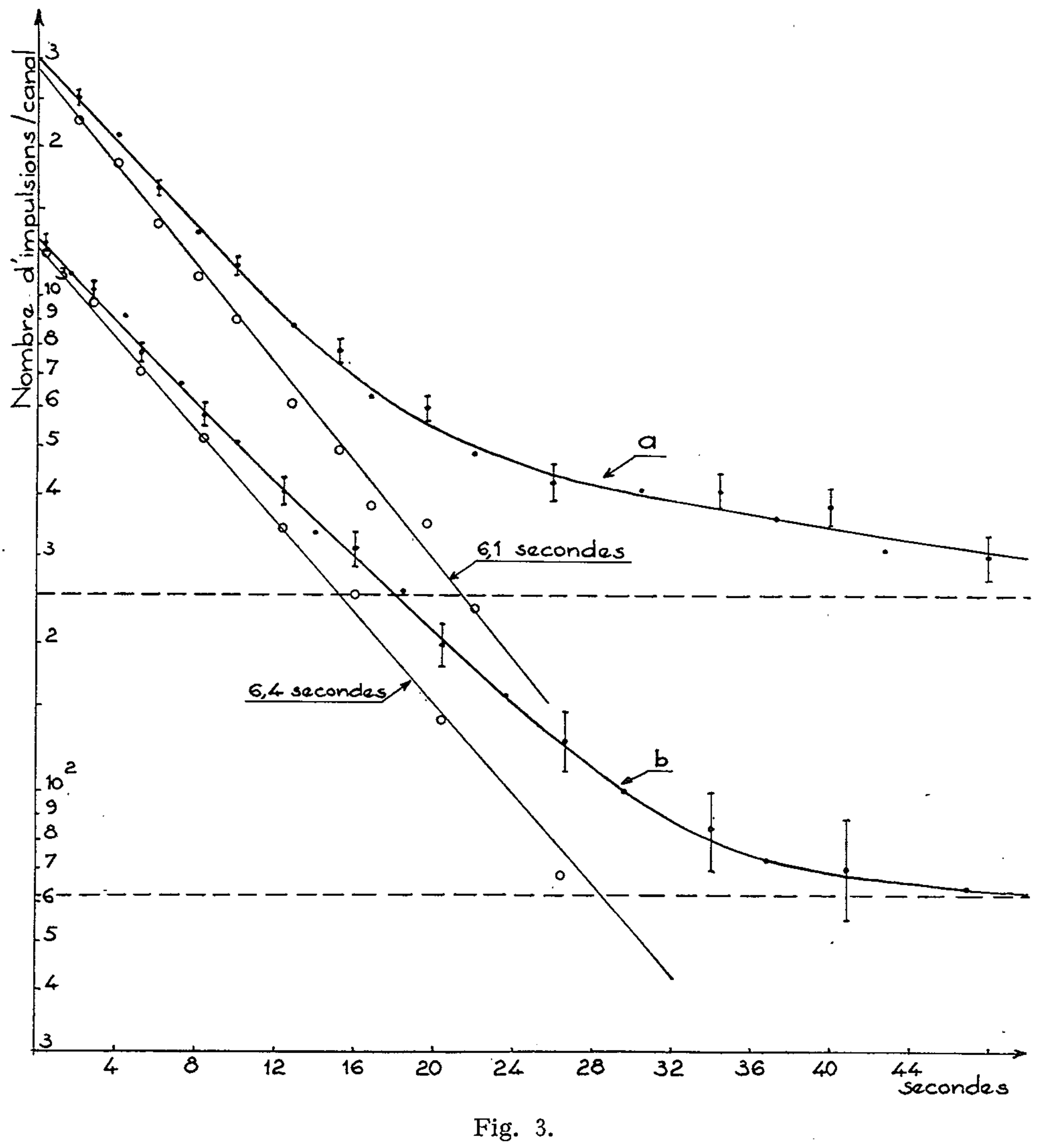

Nombre d'impulsions/canal
a
b
6,1 secondes
6,4 secondes
10^2
4
8
12
16
20
24
28
32
36
40
44
secondes

Fig. 3.

à celle qu'on peut déduire du taux de comptage γ sur la raie de 205 keV. Ceci permet d'affirmer qu'il s'agit bien du rhénium 192 et non d'un isomère de spin élevé de l'osmium 192, qui pourrait être produit par la réaction $^{192}Os\ (n, n')\ ^{192}Os^*$. Un tel isomère existe pour l'osmium 190 et alimente préférentiellement le niveau 8^+ de la bande de rotation fondamentale. Les énergies et intensités γ observées ici ne sont pas en accord avec une telle interprétation et la présence de rayons β permet d'attribuer ces rayonnements à la désintégration $^{192}Re \xrightarrow{\beta-} {}^{192}Os$.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) Nuclear Data Sheets, National Research Council compiled by K. Way et coll. (U. S. Government Printing Office, Washington, D. C.; NRC 5-3-33, 1963).

(*Laboratoire de Chimie nucléaire,*
Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, B. P. nº 269.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la statistique des impulsions démultipliées.* Note (*) de MM. **Cornel Nistor**, **Mircea Andreescu** et **Mircea Rusu**, transmise par M. Horia Hulubei.

La distribution des S_i ($i = 1, 2, \ldots$) impulsions résultant de la démultiplication de K fois de P_i impulsions initiales distribuées suivant la loi de Poisson, diffère, si à la fin de chaque démultiplication on élimine le reste r_i de la démultiplication, de la distribution réalisée quand le reste est ajouté aux P_{i+1} impulsions participant à la démultiplication suivante. Dans le premier cas, les calculs effectués par H. A. Van der Velden et P. M. Endt [1], conduisent à la relation suivante entre les valeurs moyennes respectives :

$$(1) \qquad \overline{S} = \frac{1}{K}\left[\overline{P} - \frac{K-1}{2} + \sum_{l=1}^{K-1} \frac{\lambda_l^*}{\lambda_l - 1} e^{(\lambda_l - 1)\overline{P}}\right],$$

où λ_l représente la $l^{\text{ième}}$ racine complexe d'ordre K de l'unité.

Dans la seconde situation, nos calculs ont montré qu'au fur et à mesure que le nombre total d'impulsions $P = \sum P_i$ passant par le démultiplicateur, augmente, la probabilité pour que le reste r_i prenne une quelconque des valeurs $0, 1, 2, \ldots, K-1$ tend rapidement vers la valeur $1/K$, qu'elle atteint pratiquement lorsque $P \geqq K^2$. Dans ces conditions, on a

$$(2) \qquad \overline{S} = \frac{1}{K}\overline{P}$$

qui est valable quelle que soit la forme de la distribution.

Pour la dispersion quadratique moyenne, en utilisant les résultats de I. Ia. Barit et coll. [2] nous avons obtenu

$$(3) \qquad \sigma^2(S) = \frac{1}{K^2}\left\{\sigma^2(p) + \frac{K^2-1}{6} - \frac{1}{2}e^{-2\overline{P}} + \frac{2}{K}\sum_{l=1}^{\frac{K}{2}-1}\left[e^{\left(\cos\frac{2\pi l}{K}-1\right)\overline{P}} \sum_{r=0}^{K-1} (K-r)\, r \cos\left(\frac{2\pi lr}{K} - \overline{P}\sin\frac{2\pi l}{K}\right)\right]\right\}$$

pour K pair et

$$(3') \qquad \sigma^2(S) = \frac{1}{K^2}\left\{\sigma^2(p) + \frac{K^2-1}{6} + \frac{2}{K}\sum_{1}^{\frac{K-1}{2}}\left[e^{\left(\cos\frac{2\pi l}{K}-1\right)\overline{P}} \times \sum_{r=0}^{K-1} (K-r)\, r \cos\left(\frac{2\pi lr}{K} - \overline{P}\sin\frac{2\pi l}{K}\right)\right]\right\}$$

pour K impair.

Lorsque $\overline{P} \geqq K^2$, on obtient

$$\sigma(s) = \frac{1}{K}\sqrt{\sigma^2(p) + \frac{K^2 - 1}{6}} \tag{4}$$

et lorsque $P \ll 1$,

$$\sigma(s) = \frac{1}{K}\sigma(p). \tag{5}$$

De ces considérations théoriques, appliquées au cas où les installations spectrométriques utilisent la démultiplication des impulsions avant leur enregistrement, on déduit que si les restes des démultiplications ne sont pas éliminés, le spectre enregistré tend vers le spectre réel, ce qui n'est pas le cas lorsque les restes sont effacés. En outre, on a étudié le cas de l'analyseur à plusieurs canaux, où le temps mort d'enregistrement croît linéairement avec l'amplitude des impulsions analysées. On constate qu'afin de diminuer l'erreur due au temps mort, il y a avantage à introduire une démultiplication préalable de K fois. Si l'on fait l'analyse des impulsions dont l'amplitude a été modulée à une fréquence de modulation bien inférieure à $1/\tau(j)$, où $\tau(j)$ est le temps mort non prolongeable du canal j, on pourra, pour être à même de choisir le coefficient optimal de démultiplication K, écrire, d'après Goldanski et coll. [3],

$$\frac{I_e(j)}{I(j)} = \frac{1}{K}\,\frac{1}{1 + [L_K(j) + L_{2K}(j) + \ldots]}, \tag{6}$$

où $I(j)$ désigne l'intensité des impulsions dont l'amplitude correspond au canal j, $I_e(j)$ représente l'intensité des impulsions enregistrées par le canal j, et où enfin $L_K(j)$ est donné par

$$L_K(j) = e^{-I(j)\tau(j)}\left\{\frac{[I(j)\,\tau(j)]^K}{K!} + \frac{[I(j)\,\tau(j)]^{K+1}}{(K+1)!} + \ldots\right\}. \tag{7}$$

Si l'on augmente K, la distorsion du spectre, due à l'erreur du temps mort, diminue; par contre, l'erreur relative standard augmente. La relation (6) permet d'adopter pour K la valeur la plus convenable.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) H. A. Van der Velden et P. M. Endt, *Physica*, 9, 1942, p. 741.
(2) I. Ia. Barit, M. I. Podgoretki et A. E. Ciudacov, *J. T. F.*, 19, 1949, p. 722.
(3) V. I. Goldanski, A. V. Kutenco et M. I. Podgoretki, *Statistica otciotov pri reghistrații iadernîh ciastit*, Moskva, 1959.

(*Laboratoire de Physique atomique, Université de Bucarest, Bulgarie.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Étude de l'influence des irradiations par des électrons sur des lames de quartz piézo-électriques.* Note (*) de MM. **Marceau Felden**, **Jean-Claude Comets** et **Robert Haug**, présentée par M. Francis Perrin.

Étude des variations de fréquence de résonance de deux coupes différentes de lames de quartz soumises à des irradiations d'électrons. Interprétation théorique concernant la cinétique de création de défauts qui semble généralisable.

Introduction. — Nous nous sommes proposé d'étudier les variations de fréquence de résonance de lames de quartz de différentes coupes qui ont été soumises à des irradiations d'électrons.

Nous avons utilisé une source de strontium 90 d'activité un curie dont le spectre énergétique est constitué par la superposition de deux émissions d'égale intensité et d'énergies maximales ayant pour valeurs respectives 0,535 et 2,26 MeV. Dans ce cas, le pouvoir de pénétration des électrons les plus énergiques est voisin d'un millimètre, ce qui correspond sensiblement à l'épaisseur des lames utilisées, si bien que les effets obtenus intéressent tout le volume du cristal. Les mesures de dose ont été reliées à des mesures de débit électronique. Les résultats obtenus ont été confirmés par des irradiations avec un accélérateur à électrons de 600 keV (Grenoble).

Le choix des coupes a été fixé en tenant compte de l'anisotropie du réseau cristallin. Nous avons principalement étudié les coupes X et Y, et nous avons observé que ce sont les secondes qui sont les plus sensibles.

Nous n'étudions ici que deux cas spécifiques : une lame de quartz de coupe HT et de fréquence propre 800 kHz et une lame de quartz de coupe DT et de fréquence propre 200 kHz, les autres résultats sont présentés dans un autre Mémoire (1).

Méthode expérimentale. — La lame de quartz est fixée dans un thermostat étanche qui contient la source de strontium 90 placée dans un conteneur en plomb. Le support de la lame est relié, par un câble coaxial, à un oscillateur extérieur. Celui-ci est du type Butler et il fonctionne avec une charge résistive, ce qui permet au montage de pouvoir osciller dans une large gamme de fréquence.

Un système de télémanipulation permet de sortir la source et de la positionner par rapport à la lame de quartz. Le thermostat est placé sous vide et la lame oscille en cours d'irradiation. On peut ainsi faire des mesures continues en fonction de la dose.

La fréquence est mesurée par un compteur de marque Hewlett Packard, type 524 D, dont la précision relative normale est de 5.10^{-8} par semaine. Dans notre cas, le fréquencemètre est placé dans une pièce thermostatée à $\pm$ 1°C près. Les mesures sont faites à 1/10 de cycle près.

Chaque lame subit une étude de stabilité qui dure au moins 30 mn avant chaque irradiation et l'on peut faire une étude de dérive de fréquence

en fonction de la température grâce au thermostat. Au début de l'irradiation, il y a échauffement mais l'équilibre thermique s'établit rapidement. On en tient compte dans l'exploitation des résultats et les courbes qui suivent ont été corrigées pour éviter de faire intervenir cet effet.

Résultats expérimentaux. — La figure 1 représente les variations de fréquence de résonance d'une lame de quartz de coupe HT ($f = 800$ kHz) en fonction de la dose reçue. On constate que la fréquence décroît régulièrement et semble tendre vers une limite à partir d'une dose reçue correspondant à $1{,}2.10^{15}$ électrons/cm²; à ce moment $\Delta f/f \simeq -1{,}9.10^{-5}$.

La figure 3 représente les variations de fréquence de résonance d'une lame de quartz de coupe DT ($f = 200$ kHz).

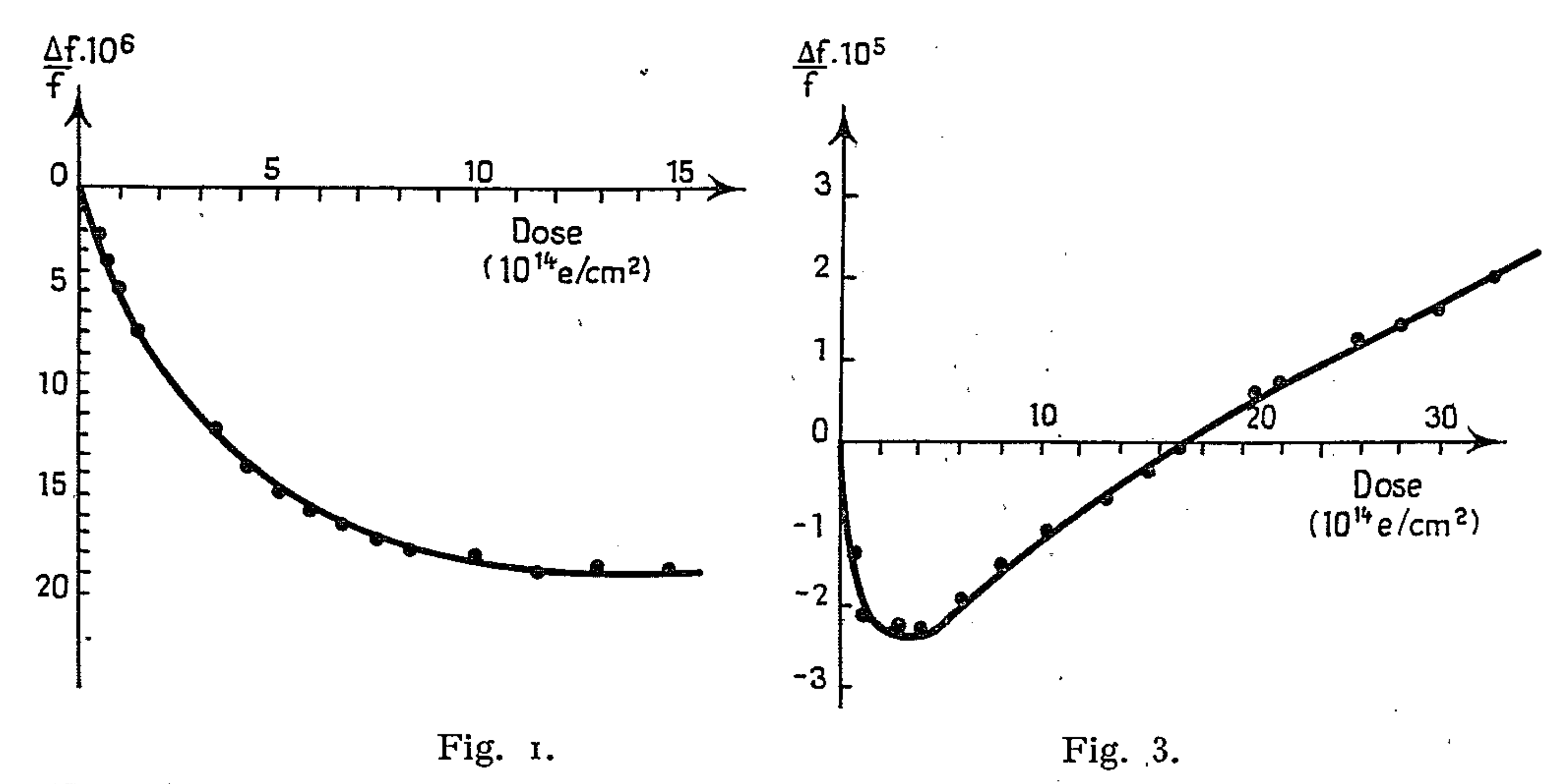


Fig. 1. Fig. 3.

Fig. 1. — Variation relative de fréquence d'une lame de quartz de coupe HT.
Fig. 3. — Variation relative de fréquence d'une lame de quartz de coupe DT.

Ici la fréquence commence par décroître pour atteindre un minimum correspondant à $\Delta f/f \simeq -2{,}3.10^{-5}$ obtenu pour une dose d'environ 3.10^{14} électrons/cm², puis le sens des variations s'inverse et l'on retrouve la fréquence initiale pour une dose de $1{,}7.10^{15}$ électrons/cm². Il ne nous a pas été possible d'aller au-delà de 3.10^{15} électrons/cm².

Rappelons que les variations de fréquence dues aux effets thermiques ont été soustraites.

Interprétation. — Diverses études analogues ont été entreprises principalement avec des neutrons [(2) et (3)] ou des rayons X et γ [(3), (4), (5)] et ces travaux ont montré que de nombreux paramètres du quartz varient en cours d'irradiation comme par exemple la densité, les paramètres élastiques et piézoélectriques, les indices de réfraction, les spectres d'absorption, etc. De plus, les irradiations peuvent créer des défauts dans le réseau cristallin et c'est sur ce point que nous avons basé notre interprétation.

La forme des courbes obtenues suggère qu'il peut exister une saturation pour laquelle on obtiendrait une variation de fréquence limite Δf_{∞}.

Si l'on porte $|\Delta f - \Delta f_\infty|$ en fonction de la dose en coordonnées semi-logarithmiques, on obtient une droite dans les deux cas (*fig.* 2 et 4), sauf pour les faibles doses où une certaine concavité apparaît (origine au point A). Mais si l'on extrapole la droite précédente (segment AC) de laquelle on soustrait la courbe réelle (partie AB) on obtient une seconde

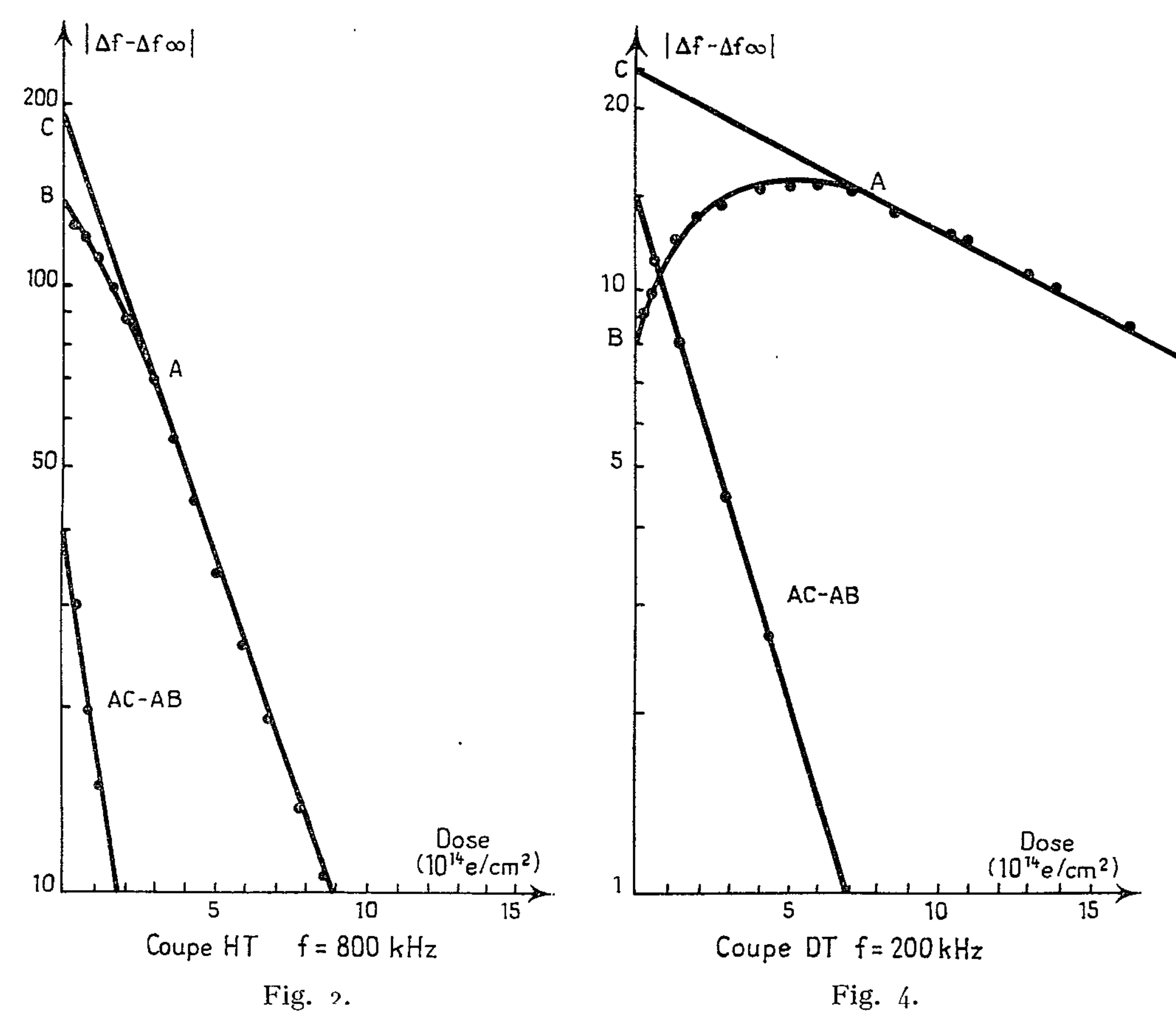


Fig. 2. Fig. 4.

Fig. 2. — Décomposition en somme de deux exponentielles pour la lame de coupe HT.
Fig. 4. — Décomposition en somme de deux exponentielles pour la lame de coupe DT.

droite (segment AC-AB des figures 2 et 4), ce qui prouve que les courbes de variation de fréquence se décomposent en somme de deux exponentielles. Nous montrons par ailleurs (¹) que cette décomposition semble générale pour les rayonnements ionisants.

Si nous admettons que chaque droite correspond à un type particulier de défauts créés nous pouvons faire l'hypothèse suivante :

Soit N_i le nombre limite de défauts d'un type donné qu'il est possible de créer (par exemple par suite d'un équilibre de recombinaison) et soit n_i le nombre de défauts créés pour une dose D, on a alors une équation d'évolution du type :

$$\frac{dn_i}{dD} = (N_i - n_i)\,\sigma_i,$$

où σ_i représente la probabilité de création du type de défauts considéré par unité de dose, on en tire

$$n_i = N_i(1 - e^{-\sigma_i D}).$$

Si nous admettons que chaque défaut a une contribution P_i à la variation de fréquence, celle-ci peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \sum_i P_i N_i (1 - e^{-\sigma_i D}), \qquad \text{donc} \quad \frac{\Delta f_\infty}{f_0} = \sum P_i N_i.$$

D'après nos hypothèses, il y a création de deux types distincts de défauts, chacun correspondant à chaque exponentielle, on a alors

$$\frac{\Delta f}{f_0} = P_1 N_1 (1 - e^{-\sigma_1 D}) + P_2 N_2 (1 - e^{-\sigma_2 D}).$$

Comme

$$\frac{\Delta f_\infty}{f_0} = P_1 N_1 + P_2 N_2,$$

On a finalement

$$\frac{|\Delta f - \Delta f_\infty|}{f_0} = P_1 N_1 e^{-\sigma_1 D} + P_2 N_2 e^{-\sigma_2 D},$$

ce qui donne bien la forme théorique correspondant aux courbes obtenues. Le calcul des coefficients est le suivant :

	$10^6 P_1 N_1$.	$10^6 P_2 N_2$.	σ_1.	σ_2.
Coupe HT............	43	—224	1,1	0,2
» DT............	—66	110	0,3	~0,1

σ_1 et σ_2 sont exprimés en unités égales à 10^{-14} cm²/électron.

Conclusions. — La formulation adoptée fait apparaître que les coefficients $P_i N_i$ caractérisent la coupe de la lame alors que les coefficients σ_i ne doivent pas en dépendre. Les résultats montrent une certaine dispersion qu'on peut attribuer à des imprécisions et à des erreurs expérimentales.

Pour des quartz de coupe AT, BT, CT, DT et HT, on observe que σ_1 varie entre 0,3 et 2.10^{-14} cm²/électron alors que σ_2 varie entre 0,09 et $0,25.10^{-14}$ cm²/électron, mais de faibles erreurs sur les valeurs expérimentales se traduisent par des variations importantes de ces coefficients. Des études de recuit ont confirmé ces hypothèses et nous avons montré [1] que ce type de raisonnement semble susceptible de généralisation puisqu'il peut être appliqué à des irradiations effectuées avec des rayonnements corpusculaires de nature variée.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) M. Felden, J. C. Comets et R. Haug, *Modification de fréquences de résonance de différentes coupes de lames de quartz irradiées par différents types de rayonnements corpusculaires* (en cours de publication dans le *Journal de Physique*).
(2) F. B. Johnson et R. S. Pease, *Phil. Mag.*, 45, 1954, p. 651-654.
(3) F. E. Graham et A. F. Donavan, *A. S. T. M. Spec. Tech.*, 233, 1959, p. 145-153.
(4) O. Renius et D. Rees, *P. I. R. E.*, 48, n° 7, 1960, p. 1340.
(5) C. Frondel, *Amer. Mineral*, 30, 1945, p. 432-446.

(*Laboratoire de Physique théorique et nucléaire,
2, rue de la Citadelle, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur un équilibre métastable du système lanthane-hydrogène.* Note (*) de MM. **Joseph N. Daou** et **Rodolphe Viallard**, transmise par M. Georges Champetier.

Discussion, basée sur des observations récentes, concernant la nature de la phase de structure cubique à faces centrées de paramètre $a = 5,292 \pm 0,022$ Å, mise en évidence dans certaines conditions expérimentales par l'étude radiocristallographique des constituants solides du système lanthane-hydrogène.

B. Dreyfus-Alain a signalé la possibilité d'observer à la température ordinaire la seule structure cubique à faces centrées du lanthane, après chauffage du métal en présence d'hydrogène à des températures voisines du seuil de la transition $La(\alpha)_{h.c.} \rightleftharpoons La(\beta)_{c.f.c.}$, soit environ 200°C, alors que cette structure ne peut être observée isolément lorsqu'un échantillon métallique chauffé au-delà du domaine de transition est trempé par refroidissement rapide [1]. Cette observation, qui corrobore celles d'autres auteurs pour des métaux autres que le lanthane, conduit à attribuer la stabilisation de la structure de haute température à un effet d'expansion dû à la présence d'atomes d'hydrogène interstitiels [2].

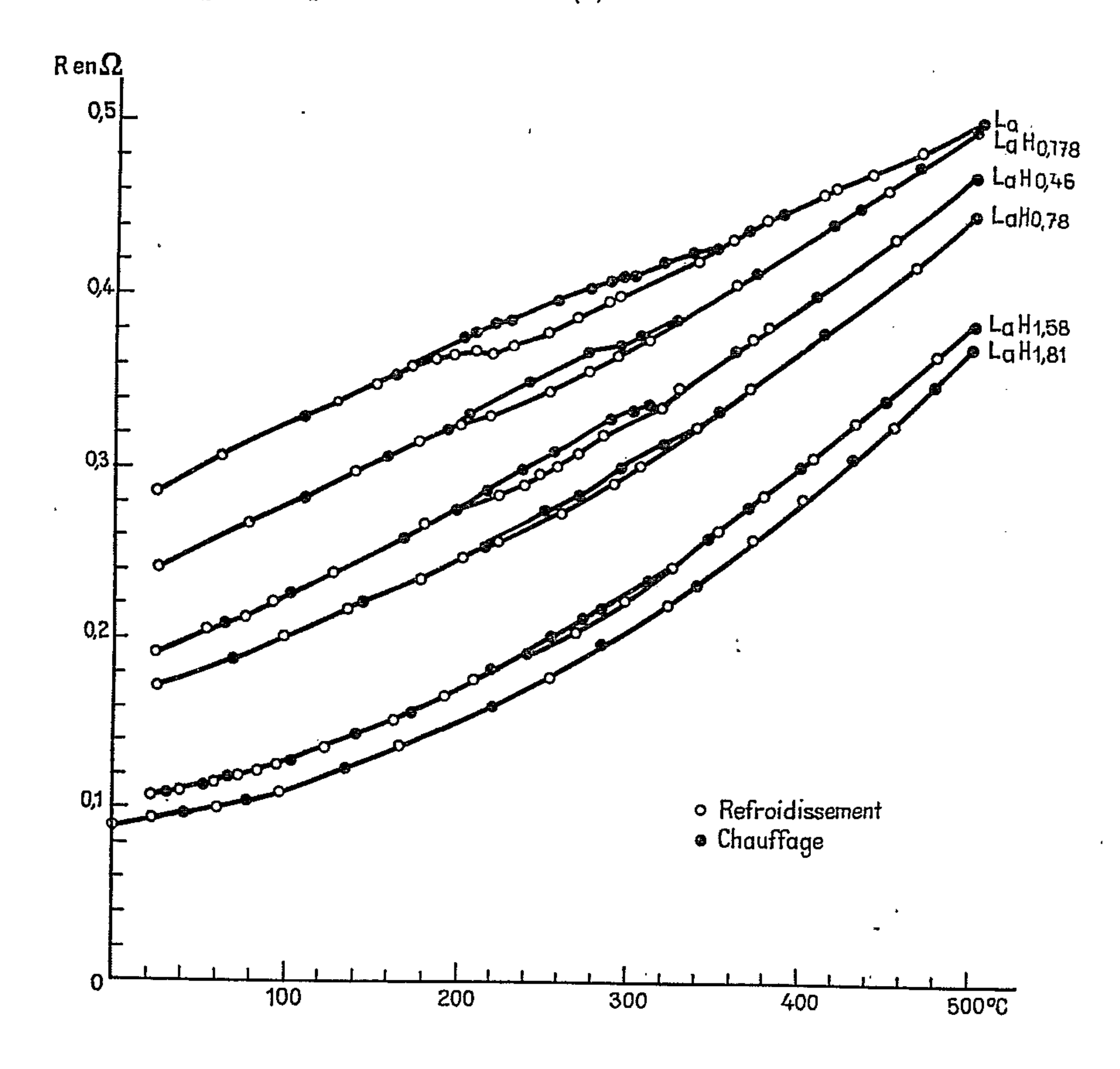
Peu après que cette hypothèse eût été avancée, des données concernant l'équilibre du système lanthane-hydrogène [3] permettaient d'exclure l'existence à des températures inférieures à 400°C de la phase α, solution d'atomes d'hydrogène en position interstitielle dans le réseau de l'élément métallique, autrement que sous forme métastable, la seule phase hydrurée thermodynamiquement stable dans ce domaine de température étant constituée par le dihydrure de formule idéale LaH_2, qui coexiste avec le métal pour les teneurs inférieures à 1,9 at.H/at.La et se sature progressivement d'hydrogène au-delà de cette composition par insertion d'hydrogène interstitiel dans les sites octaédriques, restés vacants.

Comme la faible pénétration du rayonnement utilisé pour les déterminations radiocristallographiques limite à une zone superficielle les informations recueillies, la question restait posée de savoir si ces informations pouvaient être étendues à la masse de l'échantillon.

Les recherches poursuivies par l'un de nous sur la résistivité de la phase solide des systèmes lanthanide-hydrogène [4] permettent aujourd'hui de répondre à cette question, en même temps qu'elles apportent des éclaircissements sur les mécanismes qu'implique l'hypothèse considérée.

Dans le cas du système lanthane-hydrogène, les mesures de résistivité effectuées sur la phase solide montrent que la transition $La(\alpha)_{h.c.} \rightarrow La(\beta)_{c.f.c.}$ caractéristique du métal subsiste aussi longtemps que la masse n'est pas totalement hydrurée, soit, en raison du déficit stœchiométrique, au-dessous de la composition $LaH_{1,9}$. La transition s'observe vers 300°C à l'échauffement, et vers 200°C au refroidissement [5]. Le cycle d'hystérésis, décalé

vers la température ambiante par rapport aux observations de différents auteurs, se situe entre les limites déterminées par Trombe et Foëx par des mesures dilatométriques (150-375°C) ([6]). D'autre part, l'étude des isothermes de résistivité dans le domaine 25-500°C pour les compositions allant de 0 à 2 at. H/at. La confirme qu'au-dessous de 420°C la phase de composition idéale LaH_2 coexiste avec le métal, et non plus avec la phase α caractérisée aux températures supérieures. Enfin, l'étude de la variation thermique de la résistance du dihydrure met en évidence la présence de défauts thermiques à partir de 100°C ([5]).



Ces différentes observations permettent d'expliquer la persistance à la température ordinaire du réseau c. f. c. signalé par B. Dreyfus-Alain, dont la formation peut être attribuée à l'exothermicité bien connue de la réaction d'hydruration. Puisqu'il est démontré que la structure hexagonale compacte est la seule variété stable du lanthane à la température ordinaire, il faut en conclure que la structure c. f. c. observée, obtenue par trempe, caractérise un état métastable de la phase α en équilibre avec l'hydrure LaH_2 à des températures plus élevées. Ceci implique d'une part que le front d'hydruration est porté à une température nettement supérieure à la température de déclenchement de la réaction, grâce à l'énergie que dégage celle-ci (environ 50 kcal.mole^{-1}), d'autre part que

les conditions expérimentales réalisées par B. Dreyfus-Alain étaient telles que la diffusion des atomes d'hydrogène nécessaire à la formation de la phase β à partir de la phase α n'avait pas eu lieu.

Compte tenu du fait que c'est seulement à partir de 100°C qu'apparaissent les défauts thermiques du réseau du dihydrure, dont la cohésion est très inférieure à celle du métal lui-même, un tel empêchement n'a rien d'anormal. Un argument indirect en faveur de l'intervention de ce facteur est fourni par l'étude du système lutétium-hydrogène, qui présente à la température ordinaire une phase α métastable, indépendamment de toute trempe accidentelle ou provoquée (7).

Dans ces conditions, le mécanisme conduisant à l'observation de la structure c. f. c. de la phase α du système lanthane-hydrogène, à température ordinaire, peut se résumer de la manière suivante :

1° nucléation à la faveur de défauts ponctuels à l'interface métal-gaz, plus ou moins rapide selon la température (période « d'induction »);

2° progression de l'hydruration en surface (zone de Bailby) et auto-accélération thermique du processus;

3° progression vers les couches profondes et évolution de l'équilibre de surface en fonction de l'échauffement réalisé;

4° trempe de la zone superficielle, soit spontanée (expériences effectuées en-dessous de 200°C), soit provoquée (expériences effectuées au-dessus de 300°C).

Il n'est pas exclu, mais il paraît peu probable, que la zone d'attaque, seule accessible au rayonnement X, comporte également du métal maintenu sous forme c. f. c. par épitaxie dans les zones d'accolement aux régions hydrurées. Il sera sans doute difficile de trancher la question par une étude directe du système, en raison de la faible teneur en hydrogène de la phase α même à 500°C (0,04 environ at.H/at.La); là encore l'étude en cours du système lutétium-hydrogène, dont la phase α renferme une quantité notable d'hydrogène ($0{,}34 \pm 0{,}02$ at.H/at.Lu) à 500°C, pourra fournir des informations sur l'évolution qu'une telle phase peut présenter dans les mêmes conditions d'observation.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) B. Dreyfus-Alain, *Thèse*, Paris, 1954; *Ann. Phys.*, (12), 10, 1955, p. 305.

(2) B. Dreyfus-Alain et R. Viallard, 3e *Congrès international de Cristallographie*, Paris, 1954; *Revue de Métallurgie*, 52, 1955, p. 135.

(3) R. N. R. Mulford et C. E. Holley, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 1222.

(4) J. N. Daou, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 250 et 250, 1960, p. 3165; *Thèse*, Paris, juin 1962.

(5) J. N. Daou, Résultats non publiés (Mémoire à paraître).

(6) F. Trombe et M. Foex, *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 501.

(7) J. N. Daou et J. Bonnet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1675.

(*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Polarographie et réduction électrochimique en milieu acide de l'(acétyl-2) thiophène dans un mélange eau-tétrahydrofuranne.* Note (*) de MM. **Claude Caullet**, **Jean-Marie Bessin** et **Jean-Claude Bodard**, transmise par M. Georges Champetier.

Le tracé des courbes intensité-potentiel sur microélectrode à gouttes de mercure et la réduction électrochimique préparative de l'(acétyl-2) thiophène, dans un solvant tamponné contenant 30 % de tétrahydrofuranne, montrent qu'en milieu acide un électron et un proton sont mis en jeu. Le produit de réduction obtenu se transpose et se déshydrate pour conduire à un composé original.

1. *Étude polarographique.* — On sait [1] que la courbe intensité-potentiel correspondant à la réduction d'un composé organique R suivant le système rapide :

$$R + zH^+ + ne \rightleftharpoons RH_z^{(z-n)+}$$

a pour équation, à 25°C :

$$E = Cte - \frac{0{,}059\,z}{n}\,pH + \frac{0{,}059}{n}\log\frac{i_l - i}{i},$$

en appelant i_l le courant limite, supposé de diffusion pure. La mesure de n par coulométrie, l'étude des variations du potentiel de demi-vague $E_{1/2} = Cte - (0{,}059\,z/n)\,pH$ en fonction du pH et l'analyse logarithmique $E = f[\log(i_l - i)/i]$ permettent de vérifier si un système électrochimique est rapide, et de connaître n et z.

Nous avons vérifié par ailleurs [2] que les indications d'un couple électrode de verre-électrode au calomel saturée demeurent valables dans un milieu à 30 % de tétrahydrofuranne (THF) ($\varepsilon \sim 60$), à condition de prendre certaines précautions pour le tarage du pH-mètre.

Toutes les solutions polarographiées contenaient un tampon M/10, du perchlorate de sodium M comme électrolyte support, l'(acétyl-2) thiophène en concentration de l'ordre de 10^{-3} M et 30 % de THF purifié par séchage sur KOH et distillation sur naphtalène-sodium [3].

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus pour des solutions de pH compris entre 2 et 6 environ. On trouve dans la dernière colonne de ce tableau les valeurs des pentes des droites obtenues par analyse logarithmique de chacune des courbes.

PH.	$E_{1/2}$ (V/ECS).	Pente de la droite $E = f\left(\log\frac{i_l - i}{i}\right)$.
2,28	−1,07	0,055
2,97	−1,09	0,055
3,52	−1,13	0,057
4,32	−1,18	0,060
6,10	−1,30	0,055

La mesure de n a été réalisée en électrolysant des solutions de pH différents, sur cathode de mercure agitée, maintenue à un potentiel correspondant au palier supérieur de la courbe $i = f(E)$. Chacune des mesures a été faite en électrolysant préalablement le support jusqu'à courant résiduel constant, et en introduisant ensuite l'(acétyl-2) thiophène sous forme d'une solution concentrée dans du THF fraîchement purifié.

Les quantités d'électricité ont été mesurées par intégration graphique des courbes intensité-temps. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

pH.	n		
2,28	0,95	1,02	0,97
2,97	1,03	0,94	0,97
3,52	0,94	0,99	1,05
4,32	1,09	0,95	1,05

L'ensemble de ces mesures nous a permis d'attribuer à la réduction électrochimique de l'(acétyl-2) thiophène en milieu acide un mécanisme rapide qui met en jeu un proton et un électron, analogue à celui proposé par la plupart des auteurs ayant étudié la réduction polarographique des cétones [(1) à (9) par exemple].

$$(C_4H_3S)\text{—CO—}CH_3 + H^+ + e \rightleftharpoons (C_4H_3S)\text{—}\dot{C}(OH)\text{—}CH_3,$$

suivi de la dimérisation du radical avec formation d'un pinacol :

$$(\text{A}) \qquad (C_4H_3S)\text{—}C(OH)(CH_3)\text{—}C(OH)(CH_3)\text{—}(C_4H_3S)$$

Nous avons tenté de confirmer ce mécanisme par réduction électrochimique préparative de l'(acétyl-2) thiophène.

2. *Réduction préparative.* — Nous avons opéré en atmosphère d'azote dans une cellule de 250 ou 500 cm^3, sur des solutions de même composition que pour l'étude polarographique, en maintenant la cathode de mercure à un potentiel correspondant au palier supérieur de la vague polarographique. En traçant des polarogrammes de prélèvements effectués en cours de réduction, on observe la disparition progressive de la vague de l'(acétyl-2) thiophène, sans apparition d'une vague d'oxydation au même potentiel, ce qui confirme déjà l'hypothèse d'une dimérisation.

Après évaporation sous vide du THF, une huile jaune décante, elle est séparée et la couche aqueuse extraite à l'éther nous donne une nouvelle fraction de cette huile.

Le spectre infrarouge de l'huile obtenue, séchée sur $MgSO_4$, montre la présence d'une petite quantité d'(acétyl-2) thiophène non réduit, mais surtout une bande OH très importante à 3 450 cm^{-1}. Par distillation sous 0,15 mm de mercure, l'(acétyl-2) thiophène en excès est séparé et les fractions suivantes (100°; 0,15 mm de mercure) donnent des spectres infrarouges exempts de bande OH, mais qui présentent deux bandes à 1667 et 1725 cm^{-1}, dont les hauteurs relatives varient d'une opération à l'autre. Ces deux bandes peuvent provenir de vibrations C=O ou C=C dues à un mélange de

(B)

résultant que la transposition pinacolique de (A), et de

(C)

résultant d'une double déshydratation de (A). Nous n'avons encore pas réussi à séparer (B) et (C), mais nous avons isolé, dans les dernières fractions de la distillation de l'huile brute, (120-130°C; 0,15 mm de mercure), des cristaux blancs fondant à 169°C (Koffler), dont la masse molaire mesurée par cryométrie dans le benzène vaut 215 ± 10, et dont l'analyse correspond à la formule (C) (M = 218) ou à un isomère :

$C_{12}H_{10}S_2$, calculé %, C 66,05; H 4,58; S 29,35; trouvé %, C 66,06; H 4,56; S 29,06.

Le spectre infrarouge de ces cristaux ne montrant aucune absorption dans la région de 6 μ (C=C), alors que les bandes du thiophène sont présentes, nous pensons qu'ils proviennent d'un cyclisation de (C), analogue à celle indiquée par Keiiti Sisido et Hitosi Nozaki [10] et W. Hausmann et A. E. Wilder Smith [11] qui obtiennent un dérivé de l'indène par reflux acétique du pinacol obtenu par réduction de l'acétophénone.

Nous avons soumis l'huile brute à un reflux de 5 h dans un mélange acide + anhydride acétique et obtenu ainsi une quantité bien plus importante de cristaux auxquels nous attribuons en définitive la formule

(D)

(Méthyl-4 α-thiény-5) cyclopentadiéno-[3.2.b] thiophène.

Une hydrogénation désulfurante de (D) par le nickel de Raney nous a donné une huile incolore, préparée en trop faible quantité pour être distillée, mais dont le spectre infrarouge montre la disparition des noyaux thiophène et l'existence de bandes attribuables au noyau cyclopentane.

Un travail en cours vise la séparation (B), (C) par chromatographie et l'hydrogénation d'une quantité notable du produit (D).

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) G. Charlot, J. Badoz-Lambling et B. Tremillon, *Réactions électrochimiques*, Masson, Paris, 1959.

(2) C. Caullet, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(3) H. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 354.

(4) H. F. Holtzclaw Jr, K. W. R. Johnson et F. W. Hengeveld, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3776.

(5) P. J. Elving et C. M. Callaham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2077.

(6) R. Pasternak et H. W. Halban, *Helv. Chim. Acta.*, 29, 1956, p. 190.

(7) M. Calvon et R. H. Bailes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 949.

(8) H. Adkins et F. W. Cox, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1151.

(9) R. Pasternak, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 753.

(10) Keiiti Sisido et Hitosi Nozaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 776.

(11) W. Hausmann et A. E. Wilder Smith, *J. Chem. Soc.*, 32, 1949, p. 1030.

(*Laboratoire de Chimie analytique de l'Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymères organophosphorés. Action des aldéhydes et cétones sur le* 2-chloro-1.3.2-dioxaphospholane. Note de MM. **Jean Bolle**, **Jean-Claude Mileo** et **Louis Nicolas**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs décrivent un nouveau mode d'obtention de hauts polymères organophosphorés et déterminent la structure des produits obtenus.

Plusieurs auteurs ont étudié des polymérisations d'esters phosphorés cycliques. Les composés du type 2-oxo-1.3.2-dioxaphospholane substitués en 2 peuvent être polymérisés par l'action de la chaleur en présence ou non de catalyseurs [(1), (2), (3)], pour donner des macromolécules de type (I) (R = alkyl, aryl, alkoxy ou aryloxy) :

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}\diagup O-CH_2\\ \qquad | \\ \diagdown O-CH_2\end{matrix} \rightarrow \left[-O-CH_2-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{R}{|}}{P}}-\right]_n$$

(I)

Des 1.3.2-dioxaphospholanes substitués en 2 se polymérisent de même sous l'action de catalyseurs cationiques (4) ou en présence de ICH_3 agissant comme vecteur de transformation selon Arbuzov (5) pour donner des macromolécules de type (II) :

$$R-P\begin{matrix}\diagup O-CH_2\\ \qquad | \\ \diagdown O-CH_2\end{matrix} \rightarrow \left[-CH_2-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{R}{|}}{P}}-\right]_n$$

(II)

On sait par ailleurs que par réaction des halogénures de phosphore ou plus généralement des chlorophosphites ou chlorophosphines avec les aldéhydes ou cétones on obtient, après hydrolyse, des dérivés α-hydroxyphosphoniques. L'addition de chlorophosphite de phényle sur l'acétone conduit à l'ester diphénylique de l'acide α-hydroxyisopropylphosphonique (6) :

$$\begin{matrix}CH_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{matrix}C=O + (C_6H_5O)_2PCl \rightarrow \left[\begin{matrix}CH_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{matrix}\overset{O}{C\!-\!-\!-}\underset{\underset{Cl}{|}}{P}\begin{matrix}\diagup OC_6H_5\\ \diagdown OC_6H_5\end{matrix}\right]$$

Complexe intermédiaire

$$\xrightarrow{CH_3COOH} CH_3COCl + \begin{matrix}CH_3\diagdown\\ CH_3\diagup\end{matrix}\underset{\underset{OH}{|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}\diagup OC_6H_5\\ \diagdown OC_6H_5\end{matrix}$$

L'un de nous a constaté que par action du 2-chloro-1.3.2-dioxaphospholane sur l'acétone on n'obtenait pas le 2-(α-hydroxyisopropyl)-2-oxo-1.3.2-

dioxaphospholane attendu conformément à la réaction précédente. Une réaction exothermique se développe, même en l'absence d'acide acétique, après une période d'induction et il se forme un produit polymère de masse moléculaire assez élevée. Il apparaît que la polymérisation résulte de l'ouverture du cycle dioxaphospholane par suite de migration de l'atome de chlore du complexe intermédiaire suivie d'une transestérification. La structure (III) du polymère obtenu est en accord avec cette hypothèse :

$$(CH_3)_2C{=}O + Cl{-}P\left\langle\begin{matrix}O{-}CH_2\\ |\\ O{-}CH_2\end{matrix}\right. \rightarrow \left[(CH_3)_2C\overset{O}{\frown}P(Cl)\left\langle\begin{matrix}O{-}CH_2\\ |\\ O{-}CH_2\end{matrix}\right.\right] \rightarrow \left[{-}O{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}\underset{O-CH_2-CH_2-Cl}{\overset{O}{\overset{\|}{P}}}{-}\right]_n \quad \text{(III)}$$

En effet l'hydrolyse acide du polymère libère la chlorhydrine du glycol tandis que le traitement par PCl_5 conduit non pas au dichlorure de l'acide α-chloroisopropylphosphonique, peu stable ([7]), mais au dérivé éthylénique correspondant.

Des polymères ont été obtenus par réaction du 2-chloro-1.3.2-dioxaphospholane sur l'acétone, la méthyléthylcétone, l'acétophénone, l'isobutyraldéhyde, la benzaldéhyde. La réaction est extrêmement violente dans le cas de l'isobutyraldéhyde et de la propionaldéhyde et conduit à des polymères fluides et de masses moléculaires relativement faibles.

1. Condensation du 2-chloro-1.3.2-dioxaphospholane et de l'acétone. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant relié à une colonne desséchante, et balayé par un courant d'azote, on introduit 35,5 g de 2-chloro-1.3.2-dioxaphospholane (0,28 mole) et 18 g d'acétone (0,31 mole). Après quelques heures le contenu du ballon est analogue à un verre. Le polymère est incolore, relativement dur, très adhérent au verre. Il est bien soluble dans l'acétone, le chloroforme, l'acétate d'éthyle. La réaction peut être catalysée par des traces de chlorure de zinc.

Viscosité intrinsèque (acétate d'éthyle) : $[\eta] = 0{,}119$ dl/g.

Masse moléculaire (osmométrie) : $M_n = 40\,000$.

Analyse : $[C_5H_{10}ClO_3P]_n$, calculé %, P 16,78; trouvé %, P 16,40-17,12.

Hydrolyse du polymère. — 2,6 g de polymère et 100 ml d'acide sulfurique à 40 % sont chauffés 2 h au reflux. La solution sulfurique est ensuite diluée puis distillée. La tête de distillation (azéotrope chlorhydrine-eau) est saponifiée par la soude et traitée par le chlorure de benzoyle. Le précipité obtenu est lavé puis recristallisé dans le méthanol aqueux : F 72° (litt. dibenzoate de glycol, F 73°).

Décomposition du polymère par PCl_5. — 4,6 g de polymère (0,025 mole) et 11 g de PCl_5 (0,053 mole) sont chauffés, sous courant d'azote et à

l'abri de l'humidité, à 100° pendant 3 h. Le mélange est ensuite fractionné, donnant 1,5 g (Rdt 37,8 %) d'un produit qui, après redistillation, est identifié comme étant le dichlorure de l'acide isopropénylphosphonique : $É_{13}$ 64-66°; n_D^{20} 1,4818; d_4^{20} 1,3372; R. M. calculé pour $C_3H_5Cl_2OP$, 34,10; trouvé 33,88.

Analyse : $C_3H_5Cl_2OP$, calculé %, Cl 44,60; P 19,48; trouvé %, Cl 44,35; P 19,49.

2. Condensation du 2-chloro-1.3.2-dioxaphospholane et de la méthyléthylcétone. — D'une manière analogue à la précédente on fait réagir 35,5 g de 2-chloro-1.3.2-dioxaphospholane (0,28 mole) avec 20,6 g de méthyléthylcétone (0,285 mole).

Viscosité intrinsèque du polymère obtenu (acétate d'éthyle) : $[\eta] = 0{,}096$ dl/g.

Masse moléculaire (osmométrie) : $M_n = 24\,000$.

Analyse : $[C_6H_{12}ClO_3P]_n$, calculé %, P 15,59; trouvé %, P 15,80-16,10.

Décomposition du polymère par PCl_5. — 17,5 g de polymère (0,088 mole) sont traités comme dans le cas précédent par 37,5 g de PCl_5 (0,18 mole). On recueille après rectification 8,5 g (Rdt 55,8 %) d'un produit qui, redistillé, est identifié comme étant le dichlorure de l'acide 2-butyl-2-ényl-phosphonique : $É_{13}$ 93-95°; n_D^{20} 1,4923; d_4^{20} 1,2994; R. M. calculé pour $C_4H_7Cl_2OP$, 38,75; trouvé, 38,64.

Analyse : $C_4H_7Cl_2OP$, calculé %, Cl 40,99; P 17,90; trouvé %, Cl 40,79; P 17,77.

Hydrolyse du polymère. — Effectuée comme dans le cas précédent, elle conduit à un résultat identique. (F 72° après une recristallisation dans le méthanol aqueux).

Nota. — Les réfractions moléculaires ont été calculées au moyen des valeurs fournies par Sayre pour les réfractions de liaison [8].

Ce travail a été réalisé, dans le cadre d'une action concertée, grâce à l'aide financière apportée par le Fonds de Développement de la Recherche scientifique et technique.

(1) V. V. Korshak, I. A. Gribova et M. A. Andreeva, *Izv. Akad. Nauk S. S. S. R.*, otd. Khim. nauk, 1957, p. 631.
(2) K. A. Petrov, E. E. Nifant'ev et L. V. Fedorchuk, *Vysokomolekul. Soedin.*, 2, n° 3, 1960, p. 417.
(3) A. Munoz et J. P. Vives, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1693.
(4) T. Mukaiyama, T. Fujisawa, Y. Tamura et Y. Yokota, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2572.
(5) K. A. Petrov, E. E. Nifant'ev, L. V. Khorkhoyanu, M. I. Merkulova et V. F. Voblikov, *Vysokomolekul. Soedin.*, 4, n° 2, 1962, p. 246.
(6) J. B. Conant, V. H. Wallingford et S. S. Gandheker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 762.
(7) G. M. Kosolapoff, *Organic Reactions*, VI, 1951, p. 312.
(8) R. Sayre, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5438.

(*Institut National de Recherche chimique appliquée, 12, quai Henri-IV, Paris, 4e* et *Centre de Recherche de Vert-le-Petit, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude chimique et cinétique de la réaction entre l'anhydride sulfureux et l'hexafluorure d'uranium.* Note (*) de MM. **Bernard Moncelon**, **Jacques Lucas** et **Tivadar Kikindai**, transmise par M. Paul Pascal.

Le gaz SO_2 réduit UF_6 gazeux; on obtient les fluorures $UF_5\alpha$, $UF_5\beta$, U_2F_9 et UF_4 suivant les conditions de pression et de température. La réaction a été suivie par lecture continue de la pression, de 60 à 380°C pour différents rapports SO_2/UF_6. L'étude de la cinétique montre que pour $SO_2/UF_6 \neq 2$ les réductions obéissent à une loi du second ordre, par contre pour les valeurs 1 ou 5 des rapports, des réactions secondaires perturbent la réaction principale.

La réduction de l'hexafluorure d'uranium gazeux par l'anhydride sulfureux gazeux a été étudiée par Tevebaugh et coll. (1) qui n'ont observé aucune réaction depuis la température ordinaire jusqu'à 150°C. Nous avons repris l'étude systématique en faisant varier la température et les rapports de concentration des réactifs en présence; ces paramètres ont, en effet, une influence prépondérante sur la cinétique et la nature des phases solides obtenues.

1. *Étude chimique.* — Le gaz SO_2 réduit UF_6 suivant la réaction générale

$$\underset{\text{gaz}}{\frac{6-x}{2}SO_2} + \underset{\text{gaz}}{UF_6} \rightarrow \underset{\text{gaz}}{\frac{6-x}{2}SO_2F_2} + \underset{\text{solide}}{UF_x}$$

Le gaz SO_2 étant oxydé par l'hexafluorure en SO_2F_2 gazeux les variations de pression sont uniquement dues à la transformation du gaz UF_6 en fluorures d'uranium solide : $UF_5\alpha$, $UF_5\beta$, U_2F_9, U_4F_{17}, UF_4.

Phases de l'expérience type :

a. Introduction de SO_2 à la température ambiante;

b. Piégeage de SO_2 dans un volume annexe au réacteur;

c. Introduction de UF_6 également à température ambiante;

d. Chauffage de UF_6 seul jusqu'à la température de régulation;

e. Détente de SO_2 dans le réacteur.

Le diagramme d'Agron (2) donne la stabilité des fluorures d'uranium en fonction de la pression partielle de UF_6 et de la température; nous avons pu, dans une certaine mesure, vérifier la validité de ce diagramme en identifiant les phases formées, soit au cours de la réaction, soit en fin de réaction. Toutefois la présence de pressions partielles de SO_2 et de SO_2F_2 au-dessus des fluorures solides obtenus, modifie les zones de stabilité. Dans tous les cas nous introduisons 20 mm de UF_6 à température ambiante.

a. L'étude de la réaction $UF_6 + 2SO_2$ montre que (*fig.* 1) : à 172°C le sel obtenu est $UF_5\alpha$ cristallisé en fines aiguilles; à 218°C la phase solide isolée est encore $UF_5\alpha$ alors qu'en fin de réaction la pression de UF_6 est telle qu'on devrait obtenir U_2F_9; à 266°C on obtient un mélange de U_2F_9

et $UF_5\alpha$; à 312°C la phase unique formée est U_2F_9; à 378°C nous avons obtenu quantitativement UF_4 au bout de 15 h.

Des essais de trempe ont été effectués pour voir si les transformations $UF_6 \rightarrow UF_4$ ou $UF_6 \rightarrow U_2F_9$ se faisaient directement ou par l'intermédiaire de la phase UF_5. A 330°C nous avons bloqué la réaction au bout de 5 h et isolé un mélange de $UF_5\alpha$ et U_2F_9. A 350°C la même opération

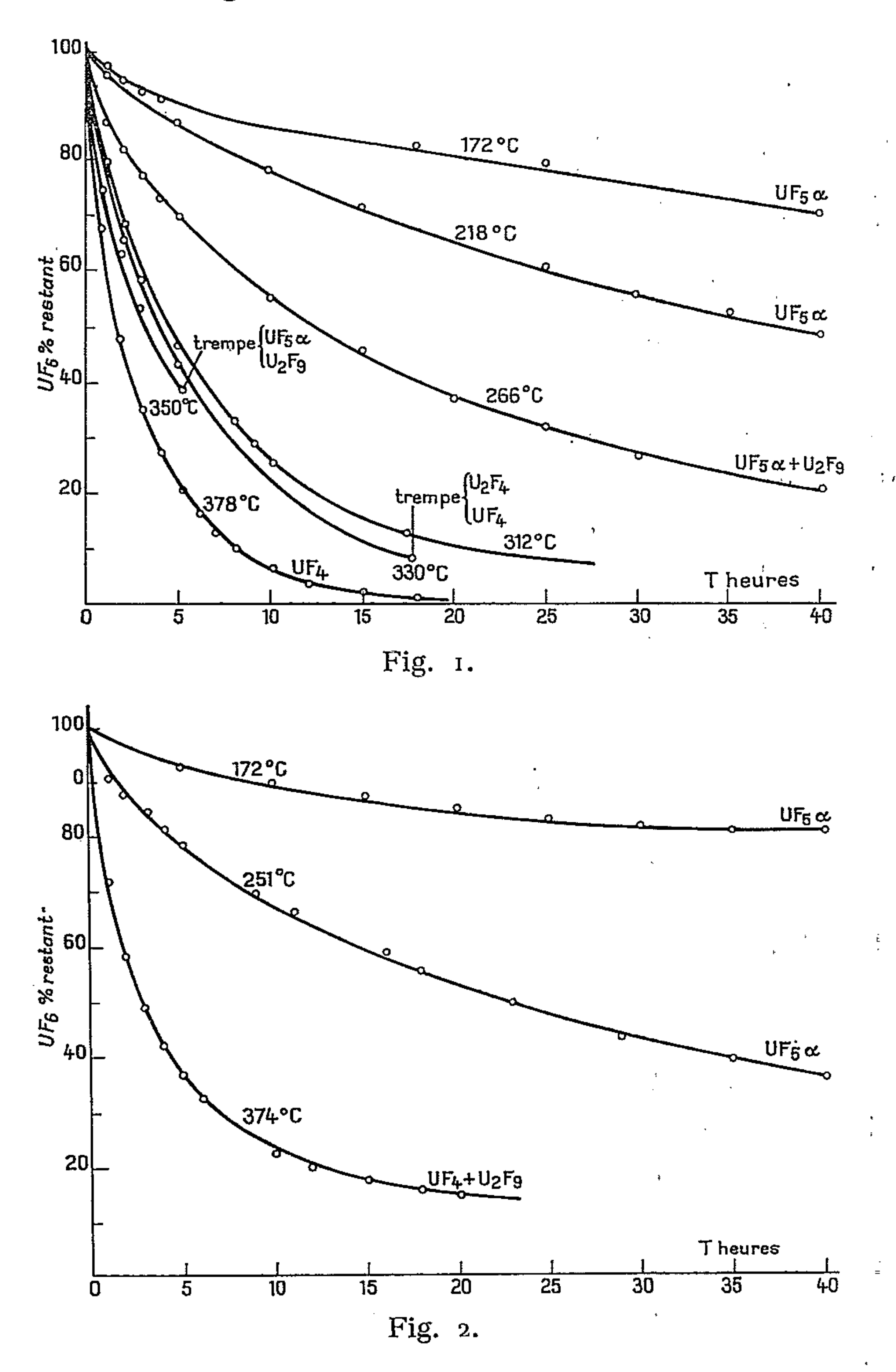


Fig. 1.

Fig. 2.

a été effectuée au bout de 18 h, on obtient U_2F_9 et UF_4. On conclut donc que la réduction de UF_6 par SO_2 se fait toujours par l'intermédiaire de $UF_5\alpha$; ce sel, instable à ces températures, se décompose en fluorures solides U_2F_9 ou UF_4 suivant les conditions de températures et en gaz UF_6 qui réagit avec l'excès de SO_2. A aucun moment nous n'avons pu isoler U_4F_{17} car il semble qu'aux températures où ce composé se forme la cinétique de réduction soit trop rapide pour que la transformation

$U_2F_9 \rightarrow U_4F_{17}$ puisse avoir lieu : les expériences réalisées dans le domaine de température correspondant montrent que la transition se fait directement au stade UF_4. Dans tous les cas, les composés sont très purs et bien cristallisés puisque sublimés sur la paroi froide du réacteur.

b. Pour un rapport $SO_2/UF_6 = 1$ (*fig.* 2) les composés formés sont identiques. Toutefois, il nous a été impossible d'obtenir des réactions complètes; en particulier aux plus hautes températures $\#$ 380°, le produit formé est un mélange de U_2F_9 et UF_4.

c. Dans le cas d'un rapport $SO_2/UF_6 = 5$ (*fig.* 3), la pression dans le réacteur est beaucoup plus importante et les phases de basses températures comme $UF_5\beta$ ou $UF_5\alpha$ sont stabilisées jusqu'à des températures où elles ne devraient pas exister; ainsi à 380°C, on isole un mélange de cristaux de $UF_5\alpha$ et U_2F_9.

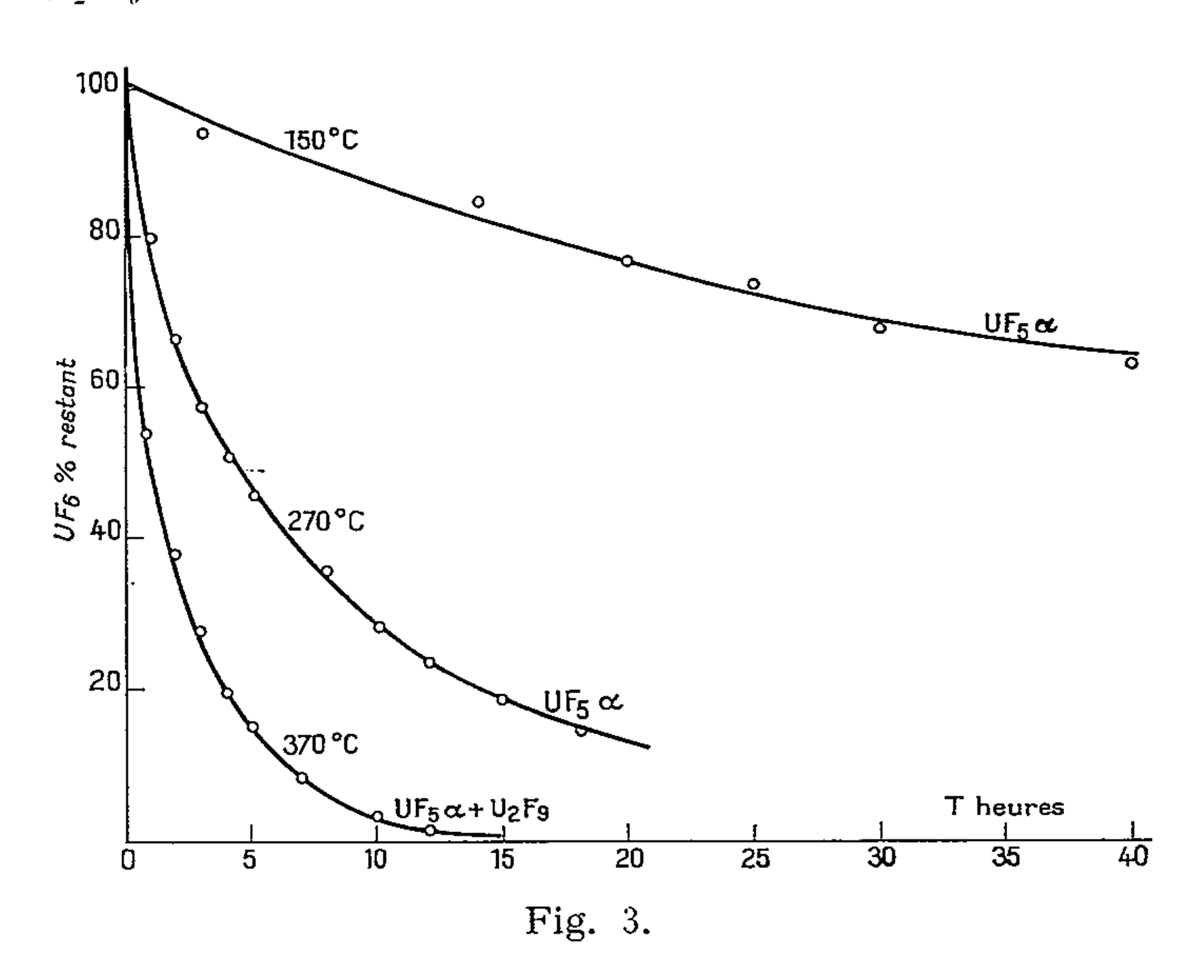


Fig. 3.

Le fluorure de sulfuryle SO_2F_2 formé au cours de toutes les réactions semble relativement inerte chimiquement et sans action sur les produits de réduction. En fin de réaction la phase gazeuse est piégée puis redétendue dans une cellule infrarouge; les différents spectres indiquent la présence de toutes les bandes de SO_2F_2, ainsi que celles de SO_2 et UF_6 quand la réaction n'est pas totale. Les phases solides sont identifiées par analyses chimique et radiocristallographique. Dans les réactions à basses températures, $UF_5\beta$ formé se dépose sur toutes les parois du réacteur et il est très difficile d'effectuer les prélèvements pour analyses. Comme Tevebaugh nous n'avons pas observé de réaction à température ordinaire, par contre pour les mélanges riches en SO_2 ($SO_2/UF_6 \# 12$), la réaction démarre lentement à 60°C. D'après les courbes de cinétique nous avons pu calculer l'énergie d'activation de la réaction : elle est de l'ordre de 7,8 kcal/mole.

2. *Étude cinétique.* — La réaction a été suivie par enregistrement simultané de la pression et de la température θ à l'intérieur du réacteur; nous

avons pu ainsi effectuer les corrections de pression lorsque θ n'est pas parfaitement constant pendant la durée d'une manipulation. Nous avons tracé les courbes exprimant la quantité de UF_6 restant, en pour-cent, en fonction du temps pour différentes températures et différents rapports de concentration.

Si l'on désigne par a la concentration initiale en SO_2, b en UF_6 et x la quantité de UF_6 entrée en réaction au temps t, on peut tracer les courbes

$$\text{Log}\,\frac{a(b-x)}{b(a-x)} = \text{Log}\,Z = f(t).$$

a. Rapport $SO_2/UF_6 = 2$; l'application de l'équation précédente à différentes températures donne une série de droites passant par l'origine; la réaction est donc du second ordre (*fig.* 4).

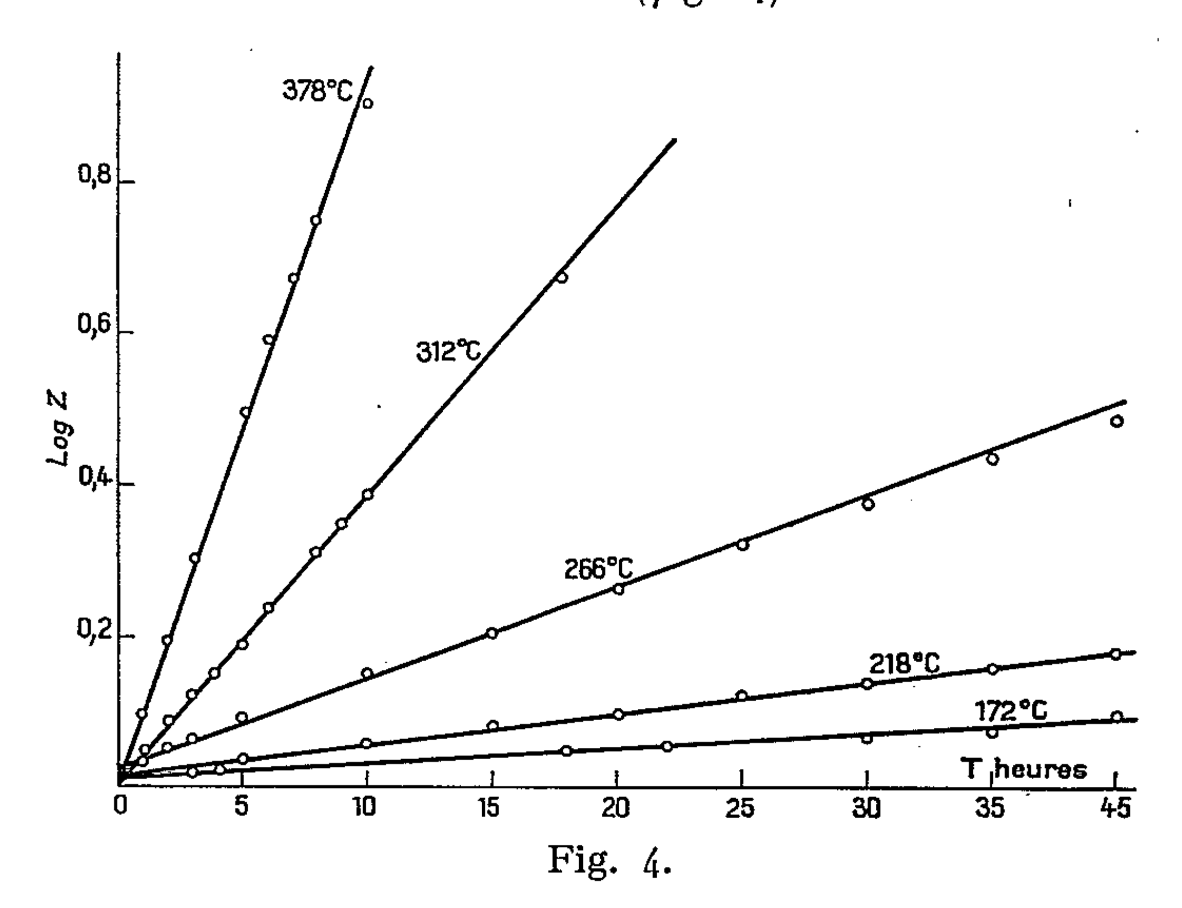


Fig. 4.

b. Rapport $SO_2/UF_6 = 1$; la cinétique est également du second ordre, sauf en fin de réaction quand le rapport des réactifs en présence est trop faible. La configuration du réacteur n'est pas favorable dans ce cas aux rencontres intermoléculaires et la vitesse s'annule avant la disparition totale de UF_6.

c. Rapport $SO_2/UF_6 \geq 5$; la réaction n'obéit plus à aucun ordre; les réactions secondaires deviennent très lentes et perturbent la cinétique de la réaction principale. Les pressions partielles au-dessus de $UF_5\alpha$ sont beaucoup plus importantes et celui-ci ne se décompose que très lentement puisqu'à 380°C il constitue encore la phase principale.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) A. D. Tevebaugh, F. Vaslow et R. W. Fisher, Report CK. 1516-M. 10, 1944, p. 6.

(2) P. Agron, *Chemistry of Uranium*, Collected Papers TID. 5290-D. 2, 1958, p. 610.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
École Centrale des Arts et Manufactures, 1, *rue Montgolfier, Paris,* 3e
et *Département de Physicochimie, C. E. N.,*
Saclay, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'hydrolyse du dicarbure de thorium.* Note (*) de MM. **Jean Besson**, **Pierre Blum** et **Bernard Del Litto**, transmise par M. Louis Néel.

L'action de l'eau à 100° sur le dicarbure de thorium conduit à la formation d'hydrures de carbone gazeux et condensés. L'analyse de la phase gazeuse permet de proposer un mécanisme de réaction analogue à celui de l'hydrolyse des carbures d'uranium.

L'hydrolyse du dicarbure de thorium en milieu neutre, d'abord étudiée par Moissan et Étard ([1]), puis Lebeau et Damiens ([2]) a fait l'objet de travaux plus récents [([3]) à ([6])]. Il ne semble pas qu'un mécanisme satisfaisant ait été proposé en vue d'établir une relation entre les produits de l'hydrolyse et la structure cristalline du carbure.

Nous avons donc repris cette étude en cherchant plus particulièrement dans quelle mesure la théorie émise par certains d'entre nous à propos de l'hydrolyse des carbures d'uranium ([7]) était encore valable dans ce cas.

Les échantillons de dicarbure de thorium utilisés ont été obtenus par carbothermie à 1800° d'un mélange convenable d'oxyde de thorium et de graphite, suivie d'une fusion à l'arc. L'analyse élémentaire donne les résultats suivants : carbone total, 11,03 %; carbone libre, 1,69 %; azote, 100.10^{-6}.

L'examen micrographique et radiocristallographique révèle la présence de deux phases : le dicarbure et du graphite libre.

L'attaque du dicarbure de thorium par l'eau liquide à 100° fait passer le thorium à l'état d'oxyde ThO_2, n-H_2O. Il se forme en même temps un mélange complexe d'hydrures de carbone gazeux et condensés. Le dosage des gaz a été effectué par chromatographie en phase gazeuse sur colonne de squalane. Les résultats sont donnés dans le tableau I. Nous n'y tenons pas compte des hydrures de carbone supérieurs dont la teneur dans la phase gazeuse correspond seulement à la tension de vapeur et n'indique pas la quantité réelle.

Tableau I.

H_2	26,1	n-C_4H_{10}	3,5
CH_4	1,6	*trans*-C_4H_8	1,5
C_2H_2	9,8	*cis*-C_4H_8	1,4
C_2H_4	6,1	C_4H_8 ([1]) + C_4H_6	9,6
C_2H_6	37,6		
C_3H_6	0,8		
C_3H_8	2,2		

Mécanisme. — Le dicarbure de thorium présente à température ordinaire une structure monoclinique caractérisée par la présence de groupements C—C dans lesquels la distance des atomes de carbone est

de 1,5 Å [([8]), ([9])]. Cette distance correspond exactement à la simple liaison d'un hydrure saturé. La théorie radicalaire émise précédemment ([7]) conduit donc ici à penser que le processus primaire de l'hydrolyse est la formation d'un radical $>C—C<$ et de quatre hydrogènes, ces derniers saturant ensuite les valences libres du radical. On voit cependant que la quantité d'hydrogène disponible est insuffisante pour que la saturation soit totale et cela d'autant plus qu'une partie de l'hydrogène est libérée sous forme moléculaire inactive par recombinaison des atomes. Les radicaux $>C—C<$ ne pourront alors se stabiliser que de deux manières : soit en s'associant entre eux pour donner naissance à des hydrures supérieurs mais toujours à nombre pair de carbones, soit en se transformant en groupements à double ou triple liaison par fermeture interne des valences.

Ce mécanisme rend parfaitement compte de la teneur importante en éthane des gaz dégagés (37,6 %) mais aussi de la présence en quantité notable d'éthylène (6,1 %), d'acétylène (9,8 %) et d'hydrures en C_4 (16 % au total) tandis que la teneur en hydrures impairs reste faible (4,6 % au total).

L'hydrolyse en milieu oxydant apporte en outre à cette théorie un argument de valeur. On peut prévoir en effet que, dans ces conditions, une fraction plus ou moins importante de l'hydrogène atomique libéré par le processus primaire sera consommée par l'oxydant et que la teneur en double et surtout en triple liaison augmentera corrélativement.

Effectivement, en opérant en milieu $K_2Cr_2O_7$ N + HCl, 2N, le gaz obtenu contient à côté d'une forte quantité de dioxyde de carbone (70 %), un mélange d'hydrures dont la composition moyenne (compte non tenu de CO_2) est donnée par le tableau II.

TABLEAU II.

H_2	9,1	C_3H_8	6,6
CH_4	4,0	*n*-C_4H_{10}	0,8
C_2H_2	46,3	*trans*-C_4H_8	0,1
C_2H_4	9,3	*cis*-C_4H_8	0,9
C_2H_6	10,2	C_4H_8 (2) + C_4H_6	11,1
C_3H_6	0,8		

On voit que la proportion d'acétylène a énormément augmenté (46,3 % contre 9,8 %), celle d'éthylène légèrement (9,3 % contre 6,1 %) tandis que celle d'éthane diminuait beaucoup (10,2 % contre 37,6 %). Le mécanisme proposé rend bien compte de ces phénomènes. La présence de dioxyde de carbone doit être sans doute attribuée à l'oxydation directe des groupements radicalaires plutôt qu'à l'oxydation des gaz formés secondairement. Nous avons vérifié en effet, que ni l'acétylène, ni l'éthylène, ni l'éthane ne s'oxydent dans les mêmes conditions de réactions.

Il est même remarquable de constater qu'on n'observe pas non plus de dioxyde de carbone si l'acétylène est produit *in situ* par hydrolyse du carbure de calcium dans le milieu oxydant utilisé, ce qui tendrait à prouver que les groupements ioniques $(-C\equiv C-)^{-2}$ sont plus résistants à l'oxydation que les radicaux $\equiv C-C\equiv$.

Quant à la présence d'hydrures à nombre impair de carbone (CH_4 1,6 %, C_3H_6 0,8 %, C_3H_8 2,2 %), elle laisse supposer que le dicarbure de thorium utilisé renferme une faible proportion de monocarbure non observable en micrographie. De manière analogue à ce qui a été constaté dans le diagramme uranium-carbone (10), il faut peut-être admettre que le carbure stable à haute température n'est pas le dicarbure ThC_2, mais un carbure ThC_x, où x est légèrement inférieur à 2 et qui, au refroidissement, donnerait par dismutation un mélange de dicarbure et de monocarbure. L'étude de carbures de thorium de composition intermédiaire entre ThC_2 et ThC, actuellement en cours, permettra d'élucider cette question.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) H. Moissan et A. Étard, *Comptes rendus*, 122, 1896, p. 576.
(2) P. Lebeau et A. Damiens, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1987.
(3) C. P. Kempter et N. H. Krikorian, *J. Less Common Metals*, 4, 1962, p. 244.
(4) A. D. Horton et J. L. Botts, *Nuclear Science and Engineering*, 18, 1964, p. 97.
(5) I. Sugano et S. Kachi, *Nippon Kagaku Zasshi*, 83, 1962, p. 565.
(6) M. J. Bradley et L. M. Ferris, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 217, 1965, p. 1021.
(7) J. Spitz, Rapport C. E. A. R. 2350; G. Baudin, J. Besson, P. Blum et J. Spitz, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4179.
(8) E. B. Hunt et R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4779.
(9) P. K. Gantzel et N. L. Baldwin, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 772.
(10) J. Besson, P. Blum, Ph. Guinet et J. Spitz, Note C. E. A., n° 421.

(*Section de Métallurgie*
du Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, B. P. n° 269.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence des substituants α, et α, β dans la transposition pinacolique et l'isomérisation des glycols bisecondaires α, α' diéthyléniques symétriques.* Note (*) de Mme **Sa-Le-Thi-Thuan** et M. **Joseph Wiemann**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans la déshydratation et l'isomérisation des glycols bisecondaires α, α'-diéthyléniques symétriques, le diméthyl-2.5 diol-3.4 hexadiène-1.5 se comporte d'une façon anormale par la facilité avec laquelle il donne une coupure entre deux carbones portant les fonctions alcool; cette coupure se fait aussi bien dans le milieu ionique que dans des conditions favorisant la coupure radicalaire. Les autres glycols substitués donnent la transposition pinacolique.

L'étude de la déshydratation des glycols bisecondaires α, α'-diéthyléniques montre que le diméthyl-2.5 diol-3.4 hexadiène-1.5 ne donne pas de transposition pinacolique, contrairement aux autres glycols substitués en β et α, β.

Le mécanisme de cette réaction anormale est sûrement complexe, étant donné les nombreux facteurs qui interviennent : nature, concentration et température de l'acide; d'après les résultats obtenus, on peut supposer que le stade initial est le même que pour la transposition pinacolique dans la déshydratation des autres glycols : diméthyl-3.6 diol-4.5 octadiène-2.6, diméthyl-4.7 diol-5.6 décadiène-3.7, diéthyl-5.8 diol-6.7 dodécadiène-4.8; mais l'ion (I)

$$\underset{\displaystyle CH_3}{CH_2{=}\underset{|}{C}}{-}\overset{\oplus}{C}H{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 \qquad \text{(I)}$$

ne se stabilise pas par la migration du radical isopropényl; celui-ci n'est que faiblement donneur d'électrons et l'ion qui aura une existence assez longue pourra être attaqué par des molécules d'eau, ou l'ion $H_3O^{\oplus}$ et provoquer la rupture de la liaison $—\underset{\oplus}{C}H{-}{\vdots}{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}—$; cette coupure ionique redonne une molécule d'α-méthylacroléine et l'autre fragment conduit à l'aldéhyde isobutyrique comme indiqué dans le schéma

$$\begin{array}{ccccccccc} CH_2 & = & \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} & — & \overset{\oplus}{\underset{\displaystyle OH_2}{CH}} & — & CH(OH) & — & \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH_2 \\ \downarrow & & & & & & \downarrow & & \\ CH_3 & — & \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} & — & CHO & & OCH & — & \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH_2 + H^{(+)} \end{array}$$

cette coupure est analogue à celle de l'acétate d'isopropényl [1].

L'aldéhyde isobutyrique ainsi formé réagit avec le glycol restant pour donner un acétal cyclique *trans* (II) [l'isomère *cis* s'obtient dans des conditions plus énergiques ([2])] avec un rendement de 80 % avec l'acide phosphorique à 70 % en présence d'alcool à reflux. $\acute{E}_{15}$ 95°; n_D^{22} 1,451; d_4^{22} 0,945.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \quad > CH - CHO \\ CH_3 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 = \underset{CH_3}{C} - CH - OH \\ \qquad\qquad | \\ CH_2 = \underset{CH_3}{C} - CH - OH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 = \underset{CH_3}{C} - CH-O \\ \qquad\qquad | \quad > CH-CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \\ CH_2 = \underset{CH_3}{C} - CH-O \end{matrix} + H_2O \quad \text{(II)}$$

Dans les dérivés substitués en β et en α, β la transposition pinacolique se fait avec un bon rendement. Le départ de OH est indifférent dans le cas des glycols bisecondaires symétriques, la migration du radical non saturé est toujours préférentielle à celle de l'hydrogène, nous obtenons une série d'aldéhyde éthylénique du type

$$\begin{matrix} \beta\text{-}CH = C < \alpha \\ \qquad\qquad > CH - CHO \\ \beta\text{-}CH = C < \alpha \end{matrix} \qquad \begin{matrix} \beta = \alpha = CH_3 & \text{(III) (}^3\text{)} \\ \beta = C_2H_5,\ \alpha = CH_3 & \text{(IV)} \\ \beta = n\text{-propyl},\ \alpha = C_2H_5 & \text{(V)} \end{matrix}$$

L'étude systématique de la transposition, par différents acides $(COOH)_2$, PO_4H_3, HCL, SO_4H_2, SO_4HK a montré que SO_4H_2 concentré par contact à chaud, suivi d'entraînement à la vapeur donne le meilleur rendement : 80 % pour le (III), 66 % pour le (IV) et 70 % pour le (V), constitué à peu près uniquement de produit non conjugué avec des traces de conjugué.

Comme pour la catalyse acide en phase homogène, la catalyse du diméthyl-2.5 diol-3.4 hexadiène-1.5, par les oxydes métalliques est influencée par l'effet inducteur du CH_3 en α, on peut supposer une réaction de coupure radicalaire qui semble plus probable ici qu'une coupure ionique.

$$CH_2 = \underset{CH_3}{C} - \underset{OH}{\dot{C}H} \qquad\qquad \underset{OH}{\dot{C}H} - \underset{CH_3}{C} = CH_2$$

un des radicaux peut s'isomériser en $\dot{C}H_2 - \underset{CH_3}{CH} - CHO$ par transfert.

Deux évolutions ont été mises en évidence; les radicaux formés peuvent se stabiliser et donner l'α-méthylacroléine et l'aldéhyde isobutyrique, avec transfert d'hydrogène, et se recombiner sans doute à la surface du catalyseur pour donner les produits linéaires obtenus.

L'oxyde de zinc à 280° favorise la soudure pour donner l'aldol avec un rendement d'environ 45 % :

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH(OH){-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CHO$$

(VI)

mais celui-ci, en présence de l'aldéhyde isobutyrique, toujours à la surface du catalyseur, donne

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH(OH){-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH(OH){-}C(CH_3)_2{-}CHO$$

(VII)

Avec l'alumine, selon les conditions de la réaction on obtient, sans doute par réaction de Cope ([4]) à partir des glycols, le dialdéhyde diméthyl-adipique, celui-ci peut évoluer suivant le schéma indiqué :

$$CHO{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CHO \quad (VIII)$$

↓

cyclopentane : CHO, CH_3 ; CHOH ; CH_3

280°, $-(CO+H_2)$ → (X) cyclopentanone : CH_3, CO, CH_3

320°, $-(CO+2H_2)$ → (XI) cyclopenténone : CH_3, CO, CH_3

ISOM, 320° → (XIII) cyclopenténone : CH_3, CO, CH_3

ISOMÉRISATION, 320° → (XII) cyclopentane : CHO, CH_3, OH, CH_3

Un substituant en β exerce un effet mésomère aisément transmis le long du système, de ce fait la polarité du système est accentuée par hyperconjugaison, ce qui favorise la formation du carbocation :

$$CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}\overset{\oplus}{C}H{-}CH(OH){-}C(CH_3){=}CH{-}CH_3$$

et la transposition pinacolique.

Ainsi quel que soit le catalyseur employé ZnO ou Al_2O_3, nous avons de préférence la transposition pinacolique :

1° pour le dipropénylglycol, *voir* (5);

2° pour le diméthyl-3.6 octadiène-2.6 diol-4.5, *voir* (3);

3° pour le diméthyl-4.7 diol-5.6 décadiène-3.7, nous avons un aldéhyde linéaire conjugué avec un rendement de 66 % :

$$\begin{array}{l} CH_3-CH_2-CH{=}C\diagup^{CH_3} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown\!\!\!\!>C-CHO \\ CH_3-CH_2-CH_2-C\diagdown_{CH_3} \end{array}$$

(XIV)

4° pour le diéthyl-5.8 diol-6.7 dodécadiène-4.8, nous avons obtenu l'aldéhyde conjugué correspondant

$$\begin{array}{l} CH_3-CH_2-CH_2-CH{=}C\diagup^{CH_2-CH_3} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad >C-CHO \\ CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-C\diagdown_{CH_2-CH_3} \end{array}$$

(XV)

La structure de ces différents composés a été caractérisée par leurs constantes physiques et leurs spectres ultraviolet, infrarouge et de résonance magnétique nucléaire; ceux-ci seront communiqués dans une prochaine publication.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) JOHN A. LANDGREBE, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2105.

(2) Mme SA-LE-THI-THUAN et J. WIEMANN, à paraître prochainement.

(3) Mme SA-LE-THI-THUAN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3873.

(4) M. M. WIEMANN et CHUCHE, travail inédit.

(5) M. WIEMANN et Mme SA-LE-THI-THUAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 199.

(6) M. M. F. G. GAULT, J. EGERMAIN et J. M. CONIA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1064.

(7) M. M. WIEMANN, G. DANA, Mmes SA-LE-THI-THUAN et MONA BRAMI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3724.

(8) FUSON et SHRINER et CURTIN, *The Systematic Identification of Organic compounds*, WILEY, New York, p. 283 et 316.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Autoxydation initiée du β-pinène en milieu anhydride acétique.* Note (*) de Mme **Évelyne Montaudon**, Mlle **Huguette François** et M. **Robert Lalande**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'autoxydation initiée du β-pinène dans l'anhydride acétique conduit notamment à des esters insaturés (acétates de myrtényle et de pinocarvéyle) ainsi qu'à un ester-α-éther isomère du peracétate de myrtényle.

L'oxydation des hydrocarbures cycléniques en présence d'anhydride ne paraît pas avoir fait l'objet de nombreux travaux. A notre connaissance, seuls Shine et Snyder ont étudié l'oxydation du cyclohexène [1], du méthyl-3 cyclohexène et du cyclopentène [2] dans l'anhydride acétique.

Le β-pinène (1 mole) en solution dans l'anhydride acétique (2 moles) est oxydé pendant 10 h par l'oxygène à 60°, en présence de lumière ultraviolette ou d'azo-bis-isobutyronitrile. Après neutralisation de l'anhydride acétique en excès et extraction de la phase organique à l'éther, on élimine le β-pinène n'ayant pas réagi. Le résidu est constitué par un mélange d'acétates et de petites quantités de pinocarvone et de nopinone. La séparation des esters et des cétones étant difficile, le mélange est saponifié, puis fractionné par chromatographie liquide-solide sur alumine neutre « Wœlm ». A côté des deux cétones précédentes, on isole le myrténol et le *trans*-pinocarvéol; la fraction acétate contenait par conséquent les acétates de myrtényle et de pinocarvéyle.

En présence d'un initiateur, le β-pinène donne un radical libre (I) qui se transpose partiellement en (II). Le radical R· formé fixerait une molécule d'oxygène conduisant à $RO_2^{\cdot}$, puis à RO·; RO· réagirait sur l'anhydride acétique avec formation d'acétates.

I II

$$RH \rightarrow R^{\cdot},$$
$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot},$$
$$2\,RO_2^{\cdot} \rightarrow 2\,RO^{\cdot} + O_2,$$
$$RO^{\cdot} + (CH_3CO)_2O \rightarrow RO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CH_3-C\begin{matrix}\diagup O^{\cdot}\\ \diagdown O\end{matrix}$$

Le radical $CH_3C\begin{matrix}\diagup O^{\cdot}\\ \diagdown O\end{matrix}$ se décomposerait en CO_2 et $CH_3^{\cdot}$; ce dernier en présence d'oxygène donnerait l'aldéhyde formique [3].

La présence de CO_2 — qui provient également de la photolyse de l'anhydride acétique [4] — et d'aldéhyde formique a été décelée dans les gaz formés pendant la réaction d'oxydation.

La formation des radicaux RO˙ paraît indispensable pour expliquer l'obtention des acétates insaturés. En effet, le β-pinène en présence de lumière ultraviolette et d'anhydride acétique, mais en l'absence d'oxygène ne donne aucune réaction.

Au cours de la chromatographie qui nous a permis de séparer le myrténol et le *trans*-pinocarvéol, nous n'avons pas isolé d'alcools saturés; dans l'oxydation du β-pinène en milieu anhydride acétique, il ne semble donc pas se former d'esters saturés.

Ces résultats sont différents de ceux de Shine et Snyder qui, avec le cyclohexène notamment, obtiennent l'acétate de cyclohexyle, alors qu'ils n'ont pu mettre en évidence la présence de l'ester insaturé : l'acétate de cyclohexényle.

Shine et Snyder ont isolé également l'acétate d'oxa-3 cycloheptényle-4 à partir du cyclohexène, l'acétate d'oxa-3 cyclohexényle-4 à partir du cyclopentène, et un mélange d'acétate d'oxa-3 méthyl-4 cycloheptényle-4 et d'acétate d'oxa-7 méthyl-3 cycloheptényle-6 à partir du méthyl-3 cyclohexène, provenant de la transposition des peresters correspondants.

Nous avons essayé de vérifier s'il pouvait se former des esters transposés dans le cas du β-pinène. Le produit brut d'oxydation est réduit par le borohydrure de potassium afin d'éliminer toute la nopinone. Le mélange d'acétates et d'alcools est ensuite saponifié et l'on isole à nouveau de la nopinone.

CH_2–OOCOCH$_3$ (III) → CH_2–OCOCH$_3$ / O (IV) → CH_2–OH / O (V) → O (nopinone) + HCHO

La formation de cette cétone par saponification s'explique de la manière suivante : le peracétate de myrtényle (III) s'isomérise et donne l'acétate (IV) qui, par hydrolyse, conduit à l'alcool-α-éther (V) instable dont le produit de décomposition est la nopinone.

Les résultats concernant l'autoxydation en milieu anhydre acétique de l'α-pinène et du carvomenthène seront publiés prochainement.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(¹) H. J. Shine et R. H. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3064.

(²) R. H. Snyder, H. J. Shine, K. A. Leibrand et P. O. Tawney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4299.

(³) J. H. Raley, L. M. Porter, F. F. Rust et W. E. Vaughan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 15.

(⁴) D. Berthelot et H. Gaudechon, *Comptes rendus*, 153, 1911, p. 384.

(*Chimie appliquée, Institut du Pin,*
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dimérisation du chloro-2 butadiène-2.3 oate d'éthyle.* Note (*) de MM. **Roger Vessière** et **Michel Verny**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'isomérisation en milieu basique du chloro-2 butyne-3 oate d'éthyle conduit au chloro-2 butadiène-2.3 oate d'éthyle, ce dernier se dimérise spontanément en *bis* (chlorométhylène-carboxylate d'éthyle)-1.2 cyclobutane.

Le chloro-2 butyne-3 oate d'éthyle, préparé suivant une méthode précédemment décrite [1], s'isomérise très facilement en chloro-2 butadiène-2.3 oate d'éthyle (A), par simple agitation à froid, pendant 15 mn, avec une solution de carbonate de potassium à 10 %.

Le produit brut recueilli après extraction à l'éther et départ du solvant sous vide, présente les caractéristiques suivantes :

n_D^{18} 1,5125; d_4^{18} 1,2325;

R. M. pour $C_6H_7O_2Cl$: théorique, 35,50; mesuré, 35,70;

P. M. pour $C_6H_7O_2Cl$: théorique, 146,5; mesuré, 148,1 (saponification).

Spectre infrarouge : 1960-1925 cm^{-1} (C=C=C); 1724 cm^{-1} (C=O ester).

Ce produit ne peut être distillé et se polymérise complètement sous l'effet de la chaleur.

Le produit brut abandonné à la température ambiante, laisse déposer, au bout de deux ou trois jours, des cristaux translucides, fondant à 74-74,5°C après recristallisation dans l'éther de pétrole.

L'étude de ces cristaux permet de leur attribuer la structure ci-dessous :

bis (chlorométhylène-carboxylate d'éthyle)-1.2 cyclobutane (B).

Cette identification repose sur les résultats suivants :

a. Mesure de masse moléculaire :

— par indice de saponification; indice pour $C_{12}H_{14}O_4Cl_2$: théorique, 146,5; mesuré, 147,7;

— par cryoscopie dans le benzène; P. M. pour $C_{12}H_{14}O_4Cl_2$: théorique, 293; mesuré, 295.

b. Spectre infrarouge : 1620-1592 cm^{-1} (C=C); 1425, 926 et 843 cm^{-1} (raies attribuables au cycle en C_4).

c. Spectre R. M. N. : $1{,}35 . 10^{-6}$ (6) et $4{,}25 . 10^{-6}$ (4) (C_2H_5); $3{,}07 . 10^{-6}$ (4) (CH_2 cycliques).

d. Une oxydation par $KMnO_4$, conduite selon un mode opératoire décrit par Banks [2], permet de recueillir, à partir de 2,25 g (7,7 mmoles) de dimère, 0,6 g d'acide succinique (70 %) identifié par son indice d'acidité (théorique pour $C_4H_6O_4$, 59,0; mesuré, 59,0) et le point de fusion de son sel de S-benzyl isothiouronium (F mesuré, 147,5-148,5°C; inchangé après mélange avec un échantillon authentique).

La formation des cristaux au sein de la liqueur mère se poursuit progressivement au cours du temps. Un spectre R. M. N. réalisé au bout d'une semaine sur le filtrat se révèle identique à celui des cristaux, à quelques impuretés près. Le liquide résiduel n'est donc pas autre chose que le dimère B à l'état surfondu. Ainsi, on peut affirmer que la dimérisation de A est pratiquement quantitative, et qu'elle conduit à la formation d'un seul dimère.

On peut prévoir l'évolution de la dimérisation d'un allène

$$(R^1)(R^2)C{=}C{=}C(R^3)(R^4)$$

si l'on admet, avec Roberts [3], l'existence d'un diradical intermédiaire. Parmi toutes les structures possible pour cet intermédiaire, la structure biallylique apparaît comme étant la plus stable, car la plus délocalisée [4] :

En admettant la possibilité d'une libre rotation autour de l'axe central, la cyclisation de ce diradical pourra conduire à trois structures différentes :

I II III

A notre connaissance, aucun chercheur ne signale la formation simultanée de trois dimères correspondant aux types (I), (II) et (III). Certains

obtiennent uniquement le dimère dissymétrique (II) [(4), (5)], d'autres, l'une seulement des deux structures symétriques (I) ou (III) [(6), (7)]. Cependant, la formation simultanée de deux dimères, l'un dissymétrique du type (II), l'autre symétrique du type (I) ou (III), a été observée [(8), (9), (10)].

En revanche, jamais n'a été signalée l'obtention de dimères dont la structure ne corresponde à aucun des modèles (I), (II) ou (III). En particulier, la formation de composés comportant deux doubles liaisons adjacentes au cycle en 1.3 n'a jamais été observée, sinon, en quantités minimes, au cours des dimérisations thermiques à température élevée (11).

En ce qui concerne l'orientation de la cyclisation vers l'un des trois modèles (I), (II) ou (III), on peut penser que l'encombrement stérique et l'état de conjugaison de la molécule finale ne sont pas sans influence. Ainsi peut-on, dans le cas qui nous occupe, justifier dans une certaine mesure l'obtention exclusive de B, qui, de tous les dimères possibles, est à la fois le moins encombré et celui qui présente le système de conjugaisons le plus important.

Une dernière ambiguïté subsiste quant à la structure exacte de notre dimère. On peut envisager en effet non pas un, mais trois *bis* (chlorométhylène-carboxylate d'éthyle)-1.2 cyclobutanes, correspondant aux structures :

B_1 B_2 B_3

La structure B_2 semble pouvoir être écartée. En effet, une résolution poussée des signaux de R. M. N. correspondant aux groupements éthyles ne trahit aucune structure fine susceptible de laisser présumer que les deux fonctions esters ne sont pas rigoureusement identiques.

Il est plus délicat de trancher entre B_1 et B_3. Toutefois, la confection des modèles moléculaires montre que la structure B_3 est bien plus encombrée. D'autre part, au cours de la saponification de B, on constate que le chlore n'est pratiquement pas attaqué par la soude, au contraire de ce qui se passe dans le cas du monomère allénique, où le déplacement du chlore est à peu près total. Ceci semble indiquer une position peu

accessible des atomes de chlore de la molécule B. Aussi la structure B_1 semble-t-elle, en définitive, la plus probable.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) R. RAMBAUD, R. VESSIÈRE et M. VERNY, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1619.

(2) R. E. BANKS, R. N. HASZELDINE et D. R. TAYLOR, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 978.

(3) J. D. ROBERTS et C. M. SHARTS, *Org. Reactions*, John Wiley and Sons, Londres, 12, 1962, p. 1.

(4) P. BELTRAME et coll., *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 4386.

(5) W. H. KNOTH et D. D. COFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3873.

(6) T. L. JACOBS et W. L. PETTY, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1360.

(7) ROEDING et NIEDENBRUCK, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 673.

(8) T. NAGASE, *Sc. Papers. Inst. Phys. Chem. Res.*, 55, 1961, p. 165; *Chem. Abstr.*, 1962, p. 13648.

(9) I. N. NAZAROV et N. V. KUZNETSOV, *Isvest. Akad. Nauk S. S. S. R. Otdel Khim Nauk*, 1960, p. 259; *Chem. Abstr.*, 1960, p. 22401.

(10) M. BERTRAND, H. REGGIO et G. LEANDRI, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 827.

(11) J. K. WILLIAMS et W. H. SHARKEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4269.

(Laboratoire de Chimie organique IV,
Faculté des Sciences,
17 *ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrazides cycliques condensés.* Note (*) de MM. **André Le Berre**, **Michel Dormoy** et **Jean Godin**, transmise par M. Charles Dufraisse.

La condensation d'un chlorure d'acide α, β-éthylénique sur un hydrazide cyclique, 1, peut conduire directement dans certains cas à des trioxohydrazines bicycliques, 2.

Les hydrazides cycliques, 1, réagissent avec les composés possédant une double liaison activée, tels que la méthylvinylcétone et l'acrylonitrile, pour donner, par une addition du type Michael, des dérivés N-monosubstitués [1]; mais si la fonction activante de la double liaison est elle-même capable de réagir avec l'hydrazide, on doit pouvoir obtenir des composés N, N-disubstitués bicycliques.

Nous avons choisi d'étudier ce type de réaction avec, en premier lieu, comme réactifs, des acides α, β-éthyléniques et leurs chlorures d'acide, afin d'obtenir, respectivement, les dérivés N-alkylés, 4, et N-acylés, 3, des hydrazides, capables d'être cyclisés, chacun dans des conditions appropriées, en les mêmes composés bicycliques, 2.

Nous avons utilisé les acides et chlorures d'acide acrylique, méthacrylique, crotonique et cinnamique, que nous avons fait réagir avec les hydrazides cycliques simples diéthylmalonique, 1 A, maléique, 1 B, et phtalique, 1 C. La réaction avec les chlorures d'acide est effectuée selon une technique qui nous a donné de bons résultats dans des cas voisins [2], c'est-à-dire chauffage, vers 160° dans le nitrobenzène, des quantités équimolaires des réactifs, jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique (généralement moins de 1 h). Quant aux acides, ils sont condensés, sous forme de sel de sodium, par ébullition prolongée dans l'éthanol (48 à 72 h), en présence d'une trace de soude.

Selon les corps mis en présence et les conditions opératoires, on obtient, soit la trioxohydrazine bicyclique, 2, soit le dérivé N-acylé à l'azote de l'hydrazide, 3, soit le dérivé d'addition de l'hydrazide sur la double liaison de l'acide, 4 (*voir* tableau).

A partir de l'hydrazide diéthylmalonique, 1 A, toutefois, il n'a pas été possible d'obtenir de composés bicycliques, 2 A. L'action des chlorures d'acryloyle et de méthacryloyle fournit des polymères très peu solubles et de points de fusion élevés (> 400°). La réaction avec les chlorures de crotonyle et de cinnamoyle conduit à des corps qui sont vraisemblablement les dérivés N-monoacylés 3 A, $R' = H$, $R'' = CH_3$ et $R' = H$, $R'' = C_6H_5$, mais qui n'ont pu être cyclisés; ils s'altèrent par chauffage un peu prolongé dans le nitrobenzène ou le diméthylformamide, et sont facilement hydrolysés, par la soude diluée à froid, en l'hydrazide 1 A et les acides crotonique et cinnamique.

A, X = $(C_2H_5)_2C<$ B, X = C, X =

R′ = H ou CH_3 R″ = H, CH_3 ou C_6H_5

COMPOSÉS DU TYPE 2.

B. — *Dérivés de la* 1 *H-pyrazolo* [1, 2-*a*] *pyridazinetrione*-1.5.8.

(*a*) dihydro-2.3, $C_7H_6O_3N_2$, bâtonnets (xylène), F_{inst} 197°;
(*b*) dihydro-2.3 méthyl-2, $C_8H_8O_3N_2$, prismes (xylène), F_{inst} 158°;
(*c*) dihydro-2.3 méthyl-3, $C_8H_8O_3N_2$, lamelles (éthanol), F_{inst} 164°;
(*d*) dihydro-2.3 phényl-3, $C_{13}H_{10}O_3N_2$, écailles (xylène), F_{inst} 230°.

C. — *Dérivés de la* 1 *H-pyrazolo* [1, 2-*b*] *phtalazinetrione*-1.5.10.

(*a*) dihydro-2.3, $C_{11}H_8O_3N_2$, prismes (éthanol), F_{inst} 196°;
(*b*) dihydro-2.3 méthyl-2, $C_{12}H_{10}O_3N_2$, aiguilles (xylène), F_{inst} 194° puis 200°;
(*c*) dihydro-2.3 méthyl-3, $C_{12}H_{10}O_3N_2$, feuillets (éthanol), F_{inst} 144°;
(*d*) dihydro-2.3 phényl-3, $C_{17}H_{12}O_3N_2$, bâtonnets (éthanol), F_{inst} 195°.

COMPOSÉS DU TYPE 3.

A. — *Dérivés de la diéthyl*-4.4 *pyrazolinedione*-3.5.

(*c*) crotonyl-1, $C_{11}H_{16}O_3N_2$, feuillets (éthanol), F_{inst} 157°;
(*d*) cinnamoyl-1, $C_{16}H_{18}O_3N_2$, aiguilles (toluène), F_{inst} 178°.

B. — *Dérivés de la dihydro*-1.2 *pyridazinedione*-3.6.

(*b*) méthacryloyl-1, $C_8H_8O_3N_2$, aiguilles (acétate d'éthyle), F_{inst} 169°;
(*d*) cinnamoyl-1, $C_{13}H_{10}O_3N_2$, prismes (acétate d'éthyle), F_{inst} 158°.

C. — *Dérivés de la dihydro*-2.3 *phtalazinedione*-1.4.

(*b*) méthacryloyl-2, $C_{12}H_{10}O_3N_2$, aiguilles (acétate d'éthyle), F_{inst} 210°;
(*d*) cinnamoyl-2, $C_{17}H_{12}O_3N_2$, aiguilles (toluène), F_{inst} 216°.

COMPOSÉS DU TYPE 4.

A. — *Dérivés de la diéthyl*-4.4 *pyrazolidinedione*-3.5.

(*a*) (carboxy-2 éthyl)-1, $C_{10}H_{16}O_4N_2$, prismes (xylène), F_{inst} 107°.

B. — *Dérivés de la dihydro*-1.2 *pyridazinedione*-3.6.

(*a*) (carboxy-2 éthyl)-1, $C_7H_8O_4N_2$, feuillets (eau), F_{inst} 217°;
(*b*) (carboxy-2 méthyl-2 éthyl)-1, $C_8H_{10}O_4N_2$, bâtonnets (eau), F_{inst} 203°;
(*c*) (carboxy-2 méthyl-1 éthyl)-1, $C_8H_{10}O_4N_2$, aiguilles (eau), F_{inst} 186°;
(*d*) (carboxy-2 phényl-1 éthyl)-1, $C_{13}H_{12}O_4N_2$, aiguilles (eau), F_{inst} 232°.

C. — *Dérivés de la dihydro-2.3 phtalazinedione-1.4.*

(*a*) (carboxy-2 éthyl)-2, $C_{11}H_{10}O_4N_2$, bâtonnets (eau), F_{inst} 206°;
(*b*) (carboxy-2 méthyl-2 éthyl)-2, $C_{12}H_{12}O_4N_2$, bâtonnets (eau), F_{inst} 209°;
(*c*) (carboxy-2 méthyl-1 éthyl)-2, $C_{12}H_{12}O_4N_2$, bâtonnets (eau), F_{inst} 148°;
(*d*) (carboxy-2 phényl-1 éthyl)-2, $C_{17}H_{14}O_4N_2$, feuillets (méthanol), F_{inst} 207°.

(*a*) $R'=R''=H$; (*b*) $R'=CH_3$, $R''=H$;
(*c*) $R'=H$, $R''=CH_3$; (*d*) $R'=H$, $R''=C_6H_5$.

D'autre part, des quatre acides éthyléniques mentionnés plus haut, seul l'acide acrylique réagit avec l'hydrazide diéthylmalonique pour donner un dérivé d'addition à l'azote, 4 A, $R'=R''=H$, qui, lui non plus, jusqu'à présent, n'a pu être cyclisé.

Les résultats obtenus avec l'hydrazide maléique, 1 B, sont plus satisfaisants. On obtient directement, par chauffage des chlorures d'acide et de l'hydrazide dans le nitrobenzène, les trioxohydrazines bicycliques 2 B. Il se forme intermédiairement les corps N-acylés, 3 B, et l'on isole facilement, après 2 à 3 mn de chauffage, les dérivés N-méthacryloyle, 3 B, $R'=CH_3$, $R''=H$, et N-cinnamoyle, 3 B, $R'=H$, $R''=C_6H_5$. Ces derniers, facilement hydrolysables en milieu alcalin, en hydrazide maléique et acides méthacrylique et cinnamique, sont cyclisés en trioxohydrazines 2 B correspondantes par chauffage dans le nitrobenzène.

Quant à la condensation sur l'hydrazide maléique, 1 B, des acides éthyléniques eux-mêmes, elle n'a été obtenue qu'avec l'acide acrylique. On obtient ainsi l'acide 4 B, $R'=R''=H$, déjà connu (1) qui, traité par le chlorure de thionyle, donne la trioxohydrazine bicyclique correspondante, 2 B, $R'=R''=H$. Cependant, une simple ébullition dans l'eau des pyrazolopyridazinetriones 2 B fournit les autres acides 4 B.

Les composés bicycliques 2 C, dérivés de l'hydrazide phtalique, 1 C, sont également obtenus directement, après 30 à 60 mn de chauffage. Avec une courte durée de réaction, on prépare, à partir des chlorures de méthacryloyle et de cinnamoyle, les dérivés N-acylés 3 C, $R'=CH_3$, $R''=H$, et $R'=H$, $R''=C_6H_5$, sensibles à l'hydrolyse alcaline comme les corps analogues 3 A et 3 B, et cyclisables en les pyrazolophtalazinetriones 2 C correspondantes.

Enfin, comme précédemment, seul l'acide acrylique se condense sur la phtalazinedione, 1 C, en milieu légèrement alcalin, pour donner l'acide 4 C, $R'=R''=H$. Ce corps et les autres acides 4 C, sont également obtenus par hydrolyse (eau à l'ébullition) des pyrazolophtalazinetriones 2 C, qu'ils redonnent quand on les traite par le chlorure de thionyle.

Les structures attribuées aux nouveaux dérivés des hydrazides maléique, 1 B, et phtalique, 1 C, découlent naturellement des diverses réactions exposées ci-dessus, tant pour les composés cycliques du type 2, que pour les produits N-substitués des types 3 et 4.

En ce qui concerne ces derniers, on vérifie encore que les composés acylés 3 B et 3 C sont des monoacides et les composés alkylés 4 B et 4 C,

qui contiennent une fonction acide carboxylique, des diacides; ceci est en accord avec les constatations précédemment faites ([3]) selon lesquelles les dérivés N-monosubstitués des hydrazides maléique et phtalique sont des monoacides, tandis que les dérivés O-substitués sont neutres. Dans la mesure où le même phénomène peut exister pour les dérivés de l'hydrazide malonique, dont le système résonnant est différent de celui des deux autres hydrazides, les corps que nous avons obtenus, bien que n'ayant pu être cyclisés, sont également N-substitués. En effet, les dérivés acylés formés avec les chlorures de crotonyle et de cinnamoyle, 3 A, R′ = H, R″ = CH_3 et R′ = H, R″ = C_6H_5, sont des monoacides, et le dérivés alkylé, obtenu à partir de l'acide acrylique, 4 A, R′ = R″ = H, est un diacide. Les renseignements fournis par les spectres d'absorption ultraviolette sont également en faveur des structures proposées.

(*) Séance du 9 août 1965.

([1]) H. FEUER et R. HARMETZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5877; H. FEUER, G. B. SILBERMAN et H. P. ANGSTADT, *J. org. Chem.*, 27, 1962, p. 2081; H. P. ANGSTADT, *Diss. Abstr.*, 23, 1962, p. 432; E. PROFFT et R. KADEN, *Arch. Pharm.*, 297, 1964, p. 673.

([2]) A. LE BERRE et J. GODIN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5296.

([3]) H. FEUER et H. RUBINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5873; J. U. N. CHEINKER, T. V. GORTINSKAIA et T. P. SYCHEVA, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 217.

(*Conservatoire national des Arts et Métiers*
Laboratoire de Chimie industrielle,
292, *rue Saint-Martin, Paris,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les magnésiens des éthers chlorométhyliques.* Note (*) de M. **Bertrand Castro**, transmise par M. Georges Champetier.

La parution récente ([1]) d'un travail sur la décomposition des magnésiens d'éthers α-chlorés nous amène à publier certaines de nos observations dans ce domaine [([2]), ([3])].

1. La réaction $2\,ROCH_2MgCl \rightarrow 2\,ROMgCl + C_2H_4$, est exothermique. Nous en avons effectué l'analyse thermique pour préciser la stabilité des solutions magnésiennes en fonction de la nature de R et du solvant. Une cellule contenant 35 ml d'une solution 1,5 N de magnésien dans le T. H. F. est plongée dans un bain thermorégulé dont la température s'élève linéairement de — 40 à + 40° à la vitesse de 1°/mn. On enregistre la différence de température entre la cellule et le bain. La décomposition se signale par un pic. Les températures de décomposition sont les suivantes :

R.....	CH_3	C_2H_5	iC_3H_7	n-C_4H_9	$Cl(CH_2)_2$	$Cl(CH_2)_3$	$Cl(CH_2)_4$	$CH_2:CH.CH_2$
t_0 (°C).	−15	−5	0	−5	+30	−10	−10	−10

La décomposition du magnésien $C_6H_5CH_2OCH_2MgCl$ est trop lente pour qu'à la vitesse de montée en température utilisée, on observe un effet thermique. Il en est de même lorsqu'à une solution de magnésien α-éthoxylé, on ajoute 15 % de H. M. P. T..

2. La décomposition des magnésiens α-alcoxylés effectuée en présence d'une oléfine laisse celle-ci intacte, sans formation de dérivé cyclopropanique.

$$R\bar{O}-CH_2-\underset{\uparrow S}{\overset{S\downarrow}{Mg}}\,Y \rightleftharpoons R-\underset{\oplus}{O}(\overset{\delta^+}{CH_2})\rightarrow \underset{\uparrow S}{Mg}-Y + S \qquad A)$$

$$R\bar{O}-CH_2-\underset{\uparrow S}{\overset{S\downarrow}{Mg}}\,Y + R'-\underset{\uparrow S}{\overset{S\downarrow}{Mg}}-Y' \rightleftharpoons (S)(S)(Y)Mg\leftarrow\overset{\delta^+}{CH_2}-\underset{\oplus}{O}(\rightarrow \overset{S\downarrow}{Mg}(R)-Y')-R + S \qquad B)$$

Schéma I.

$R' = C_nH_{2n+1}$ ou $ROCH_2$.
Y, Y' = halogène ou seconde moitié du magnésien symétrique.

3. L'addition lente d'un excès de magnésien α-éthoxylé à une solution de bromure d'heptylmagnésium conduit après hydrolyse à 10 % d'octane et à une suite décroissante de carbures linéaires homologues identifiés

en C. P. P. V. jusqu'à C_{20}. Malgré l'excès utilisé (4 pour 1), le taux d'insertion de méthylène dans les liaisons C—Mg par la réaction $R'MgX + ROCH_2MgX \rightarrow RCH_2MgX + ROMgX$, reste faible (environ 25 % du magnésien aliphatique initial).

Nous proposons pour rendre compte de ces faits le mécanisme suivant : Le déplacement d'une molécule de solvant coordiné au magnésium par la fonction éther présente dans une molécule magnésienne donne lieu à l'un ou l'autre des équilibres représentés au schéma I. Dans les deux cas la formation de l'oxonium diminue l'environnement électronique du méthylène voisin qui devient électrophile. Cependant, les autres liaisons C—Mg présentes dans ces complexes sont trop nucléophiles et trop proches, pour que l'attaque d'une oléfine par ce méthylène puisse entrer en compétition avec l'un des réarragements représentés au schéma II.

δ+ CH₂ CH₂OR R—O→Mg S S +Sl [R O — Mg ← S, CH₂CH₂OR, S] β élimination → $(RO)_2Mg + C_2H_4$ C)

S R' Mg—Y δ+ CH₂—O — R ⊕ Mg S Y +Sl → S CH₂R' Mg S Y + S Y' Mg S OR { R' = $ROCH_2$ → β élim. D) ; R' = C_nH_{2n+1} → insertion E)

S R' — Mg—Y δ+ CH₂—O — R ⊕ Mg S CH₂— O — R +Sl → [RO⊖ + S Mg⊕ S CH CH — OR] + S R' Mg S Y' → β élimination F)

Schéma II.

Dans les cas C, D, F, la décomposition ne peut être modifiée par un agent nucléophile étranger. On rend compte ainsi :

1° De l'influence d'un solvant très basique défavorisant la formation des complexes A ou B.

2° De celle de certains substituants R ; l'encombrement, pour $R = iC_3H_7$ et $C_6H_5CH_2$, la possibilité pour $R = Cl(CH_2)_2$ de l'intervention d'un complexe à six centres, défavorisent la formation de ces complexes.

Y Mg S CH₂ — O CH₂ Cl — CH₂

3° De l'inactivité vis-à-vis des oléfines.

4° Du faible taux d'insertion dans un magnésien aliphatique saturé malgré l'emploi des conditions opératoires qui semblent les plus favorables.

(Les détails expérimentaux seront publiés dans un Mémoire en préparation.)

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) E. Taeger, Ch. Fielder, A. Chiari et H. P. Berndt. *J. Prakt. Chem.*, (4), 28, 1965, p. 1.

(2) H. Normant et B. Castro, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 830.

(3) H. Normant et B. Castro, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2015.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

GÉOLOGIE. — *Extension notable du Silurien dans le bas Bocage de Vendée.* Note de MM. **Abel Brillanceau** et **Gilbert Mathieu**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Faisant suite à une série de découvertes, échelonnées depuis une trentaine d'années, de fossiles déterminables dans les anciens schistes X du massif primaire de Vendée, une nouvelle identification de Lamellibranches siluriens vient d'être faite tout récemment. Ceci nous amène à décrire un nouveau synclinal ordovicien dans les micaschistes supérieurs entre les Sables-d'Olonne et Luçon.

De longs synclinaux assez profonds contenant du Silurien fossilifère en quelques points (Réaumur, Puy-Hardy) ont été mis en évidence depuis quelques années dans le haut Bocage vendéen et la Gâtine ([1]). Cette série primaire épimétamorphique constitue la fosse de Chantonnay, entre le sillon houiller de Chantonnay, Vouvant, Saint-Laurs et le complexe granitique du massif Nantes-Parthenay.

Au-delà de l'axe anticlinal migmatique Saint-Nazaire - Bourneau, vers le Sud-Ouest, le bas Bocage est constitué par des micaschistes à faible pendage et il ne semblait pas que les synclinaux de terrains post briovériens puissent exister. Par ailleurs, aucun argument paléontologique ne permettait de le supposer. Cependant, d'après des indications d'anciennes exploitations d'ardoises près de la Limouzinière (au Sud de Chaize-le-Vicomte), A. Brillanceau ([2]) découvrait en 1962 un gîte fossilifère ordovicien dans les déblais d'ardoises.

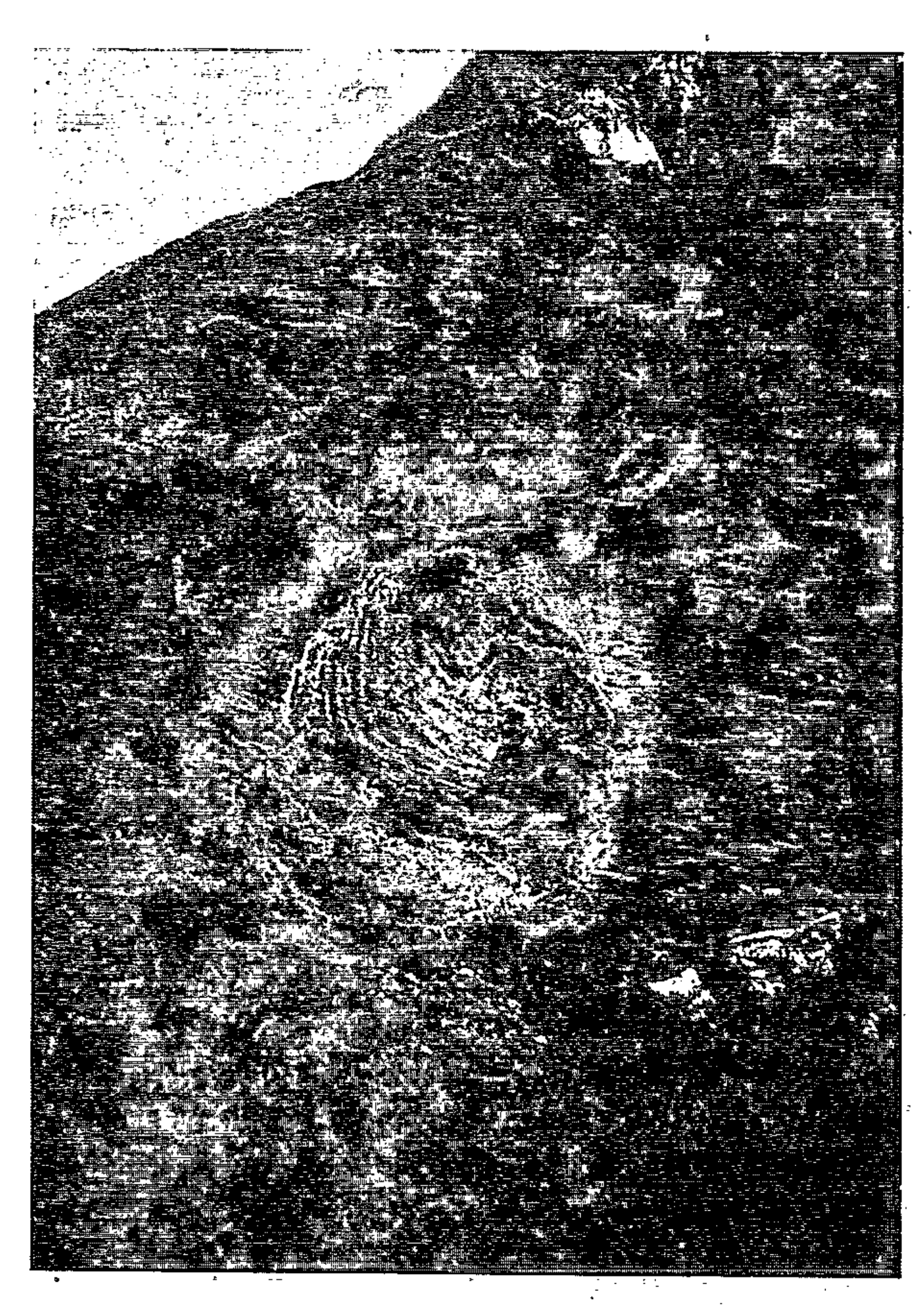
Les indications d'anciennes exploitations d'ardoises sont donc précieuses, car ces schistes métamorphiques de qualité ardoisière peuvent représenter le niveau des schistes d'Angers. Dans la région des Sables-d'Olonne, J. Welsch ([3]) avait signalé une ancienne exploitation d'ardoises à Finfarine près du Poiroux.

Lors du stage de terrain des étudiants de Géologie appliquée de la Faculté des Sciences de Poitiers, on a pu confirmer la présence de schistes ardoisiers, dans la tranchée du chemin de fer Luçon - La Roche-sur-Yon à la hauteur de Champ-Saint-Père, au Pont-Rouge (commune des Moutiers-les-Mauxfaits) et plus à l'Ouest à Finfarine. Des restes de fossiles conservés en limonite et non identifiables avaient déjà été remarqués par l'un de nous (A. Brillanceau) dans cette région. La présence au mur de cette formation des quartzites du Poiroux et de la « *porphyroïde* » de Champ-Saint-Père tendait à confirmer l'hypothèse d'un âge ordovicien pour cette série. En effet, un fossile bien conservé a été trouvé dans la coupe d'un chemin creux au lieu-dit « *La Bouchetière* », à mi-distance entre Saint-Sornin et les Moutiers-les-Mauxfaits, dans les schistes ardoisiers métamorphiques (tachetés) fortement altérés en rouge.

Deux remarques sont à faire à propos de ce nouveau gisement fossilifère situé dans les anciens schistes X des cartes géologiques.

1. Au point de vue paléontologique, c'est toujours la même espèce de Lamellibranche qui semble avoir pullulé dans l'Ordovicien vendéen : *Nucula bussacensis*, Sharpe. Ce fossile, en effet, a déjà été signalé à Réaumur (Vendée) ([4]) et à la Limouzinière près de La Roche-sur-Yon.

2. Au point de vue pétrographique, il est assez extraordinaire de constater la persistance d'empreinte de fossile malgré deux stades de recristallisation.



Nucula bussaceusis Shespe. (G × 3.)
Le Bouchetière. Schistes tachetés entre Saint-Sornin et les Moutiers-les-Mauxfaits.

Ces schistes de la feuille des Sables-d'Olonne ont tout d'abord subi le métamorphisme général de la zone épimétamorphique (à séricite et chlorite accessoire), puis le métamorphisme de contact du petit massif de granite d'Avrillé - Saint-Avaugourd : l'auréole des schistes tachetés y est fort étendue et très spectaculaire.

Au point de vue cartographique la bande des schistes ordoviciens du Poiroux se dirige au Nord-Ouest vers le port des Sables-d'Olonne, et, les bandes de grès blanc quartzifié du Poiroux signalées par Mme Ters ([5]) ne peuvent plus être que le grès armoricain. L'ensemble constitue le synclinal ordovicien le plus méridional du massif armoricain s'étendant de Champ-Saint-Père à Finfarine, adossé aux migmatites du Puits d'Enfer au Sud des Sables-d'Olonne.

En plus des bandes siluriennes du Synclinorium de Chantonnay - Saint-Maixent, il existe donc à l'Ouest de l'anticlinal des gneiss de Mervent, un nouveau faisceau de plis siluriens avec le synclinal de la Limouzinière et le synclinal de Poiroux en direction Sud-armoricaine.

Les synclinaux siluriens du bas Bocage, indiqués ci-dessus, heurtent fatalement les bandes Est-Ouest du Briovérien de Brétignolles - Saint-Gilles par une zone broyée d'affrontement, d'où *l'importance des mylonites de la côte de Brétignolles.*

Nous arrivons à des conclusions de trois ordres :

1. Il existe un ensemble de cinq plis siluriens fossilifères paraissant serrés vers la région de Saint-Maixent et dessinant un dispositif en éventail vers le littoral atlantique.

La liste des arêtes synclinales du Bocage vendéen et de la Gâtine est désormais la suivante :

1° Saint-Pierre-du-Chemin, Réaumur, Mouchamps;

2° La Châtaigneraie, Sigournais;

3° Puy-Hardy, Saint-Laurs;

4° La Limouzinière;

5° Champ-Saint-Père, Moutiers-les-Mauxfaits, le Poiroux.

2. Le métamorphisme général des schistes primaires de Vendée est daté comme *post-silurien* avec les gîtes fossilifères de Réaumur, Puy-Hardy, La Limouzinière; par ailleurs, le granite d'Avrillé - Saint-Avaugourd est également postordovicien (probablement carbonifère), car il métamorphise à son contact les schistes ardoisiers.

3. La découverte de ce nouveau gîte fossilifère souligne l'intérêt du massif primaire de Vendée dont les séries stratigraphiques du Cambrien et du Silurien, incluses dans la zone des micaschistes supérieurs, ont pu conserver quelques fossiles reconnaissables. Au-delà du seuil du Poitou les schistes cristallins de l'Ouest du Massif Central contiennent donc d'importantes bandes de Silurien recristallisé qui prolongeraient celles de la Vendée.

A noter l'indépendance des rhyolites porphyriques de Champ-Saint-Père qui sont en relation avec le synclinal du Poiroux Finfarine, tandis que celles de Mareuil-sur-Le-Lay appartiennent au synclinal de la Limouzinière.

Il est par ailleurs typique de retrouver partout en Vendée la même trilogie stratigraphique : épanchement rhyolitique du Trémadoc, quartzite de l'Arenig, schiste plus ou moins ardoisier du Landeilo.

(1) G. Mathieu, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 55, n° 253, 1957, p. 1-46.
(2) A. Brillanceau, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2477.
(3) J. Welsch, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 21, n° 128, p. 1909-1910.
(4) G. Mathieu, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 11, 1941, p. 3-23.
(5) Mme M. Ters, *Thèse Fac. Lettres*, Paris, 1961.

(Institut de Géologie et d'Anthropologie préhistorique, Département de Géologie-Minéralogie, Faculté des Sciences de Poitiers, Vienne.)

STRATIGRAPHIE. — *Les couches de passage du Jurassique au Crétacé en Ardèche.* Note (*) de M. **Gérard Le Hégarat**, présentée par M. Maurice Collignon.

L'étude détaillée de diverses coupes stratigraphiques, relevées dans les couches de passage du Jurassique au Crétacé de l'Ardèche, permettent de distinguer trois niveaux :
— une brèche inférieure avec faune classique du Tithonique supérieur, dite de Chomérac;
— des couches plus ou moins marneuses intermédiaires;
— une brèche supérieure appartenant au Berriasien basal.
Pour la première fois, on a pu suivre les variations latérales de ces niveaux.

Lors de la révision du stratotype du Berriasien ([1]), il n'avait pas été possible de montrer avec certitude l'existence d'une partie du Tithonique dans le gisement type de Berrias.

Il aurait fallu, pour arriver à ce résultat, définir exactement la position des couches de Berrias par rapport à celles de Chomérac, autre gisement ardéchois renfermant les faunes classiques du Tithonique supérieur.

Jusqu'ici les tentatives effectuées avaient abouti à des résultats ambigus (Kilian, 1890), voire erronés (Toucas, 1890).

La comparaison de plusieurs coupes détaillées (*fig.* 1) échelonnées entre ces deux gisements nous a permis d'obtenir des corrélations stratigraphiques nettes.

1. Coupe de Berrias (Stratotype);

— Bancs 142 à 146 (5,50 m) : strates de calcaire fin, blanc crème, reposant sur un ensemble massif clair;

— Bancs 147 à 149 (2,50 m) : calcaire argileux contenant (banc 148) *Berriasella subcallisto* (Toucas), *B. grandis* Mazenot, *B. oppeli* Kilian, *Neocomites subalpinus* Mazenot et (banc 149) *B. boissieri* (Pictet);

— Banc 150 (1,50 m) : niveau bréchique passant latéralement à des bancs à stratification entrecroisée;

— Banc 151 : *Haploceras carachtheis* Zeuschner, *Berriasella boissieri* (Pictet), *Neocomites occitanicus* (Pictet), *N. berriasensis* Le Hégarat;

— Banc 155, situé à environ 1,10 m au-dessus du banc bréchique : *Dalmasiceras dalmasi* (Pictet) en grand nombre et *D. punctatum* Djan;

2. Coupe de Vogüé-gare (25 km au Nord-Est de Berrias) :

a. Brèche et fond durci reposant sur le calcaire lithographique massif du Tithonique;

b. 10 m de gros bancs de calcaire argileux sublithographique, puis de calcaires marneux gris moins épais qui alternent avec des marno-calcaires;

c. Niveau conglomératique à ciment argileux (1 m) renfermant une faune abondante souvent usée par les courants. Les meilleurs échantillons permettent de reconnaître : *Berriasella oppeli* Kilian, *B. lorioli* (Zittel), *B. jacobi* Mazenot, *B. aff. subcallisto* (Toucas);

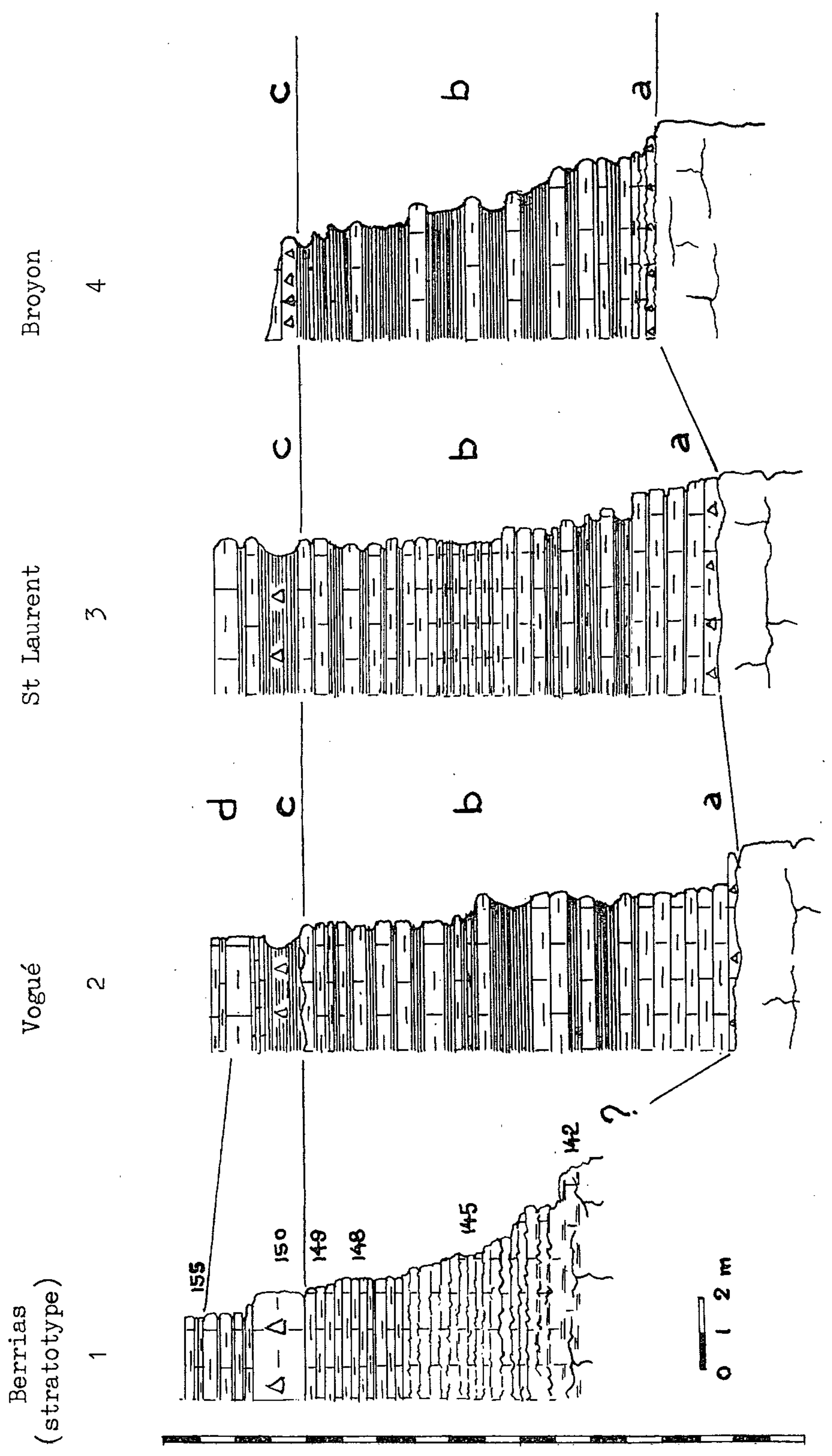


Fig. 1. — Corrélations des couches de passage du Jurassique au Crétacé en Ardèche.
a. Brèche inférieure : Tithonique supérieur; *b.* Couches intermédiaires; *c.* Brèche supérieure : Berriasien.

d. Calcaires légèrement marneux alternant avec des marnes et renfermant (0,60 m au-dessus du conglomérat) de nombreux *Dalmasiceras dalmasi* (Pictet).

3. COUPE DE SAINT-LAURENT-SOUS-COIRON (10 km au Nord-Est de Vogüé). — Série semblable à celle de Vogüé :

a. Brèche, terminant les calcaires sublithographiques massifs;

b. 10 m de calcaires marneux alternant avec des marnes et renfermant : *Berriasella jacobi* Mazenot, *B. lorioli* (Zittel), *B. berthei* (Toucas), *B. rarefurcata* (Pictet);

c. Niveau conglomératique à ciment argileux renfermant, entre autres espèces, *B. jacobi* Mazenot.

4. COUPE DE BROYON PRÈS CHOMÉRAC (23 km à l'Est - Nord-Est de Saint-Laurent). — Une carrière permet d'observer une coupe analogue à celle décrite par Roman et Mazenot en 1937 dans la région de Brune ([2]).

a. Fond durci ferrugineux terminant des calcaires lithographiques clairs. Il est associé à une brèche calcaire fossilifère qui correspond au banc n° 8 de Toucas (1890, p. 565) et à « l'horizon classique de la Boissière » de Roman et Mazenot (1937, p. 181), Tithonique supérieur de Chomérac.

b. 12 m d'une alternance de calcaires marneux et de marnes, celles-ci plus importantes : bancs n° 7 de Toucas ([3]) et « marno-calcaires à pyriteux » de Roman et Mazenot.

Ces assises renferment une abondante faune de fossiles pyriteux où l'on reconnaît *Berriasella subcallisto* (Toucas), *B. jacobi* Mazenot, *B. richteri* (Oppel), ainsi que des fossiles calcaires dont *B. rarefurcata* (Pictet) et de nombreuses espèces dont la position systématique reste à préciser.

c. Seconde brèche calcaire, de 0,50 m : niveau 6 de Toucas (1890, p. 565).

CONCLUSIONS. — Les études stratigraphiques et paléontologiques effectuées dans les stations de Vogüé, de Saint-Laurent et de Broyon nous amènent à synchroniser les ensembles respectifs *a*, *b* et *c*. Ces résultats sont en accord avec la découverte par Roman et Mazenot (1937) du niveau à fossiles pyriteux (niveau *b*). En effet, ces auteurs le considéraient comme « intercalé entre les dernières couches considérées, de façon classique, comme tithoniques et les premières assises nettement berriasiennes ».

Les marno-calcaires intermédiaires (niveau *b*) se suivent depuis la région de Chomérac jusqu'à Vogüé. Entre Vogüé et Berrias, ce niveau devient moins marneux; en même temps, la brèche inférieure disparaît.

Le banc pseudobréchique de Berrias (n° 150) correspond au banc conglomératique à ciment argileux de Vogüé (horizon *c*) : la faune de ces niveaux, à quelques espèces près, est identique. En outre, dans chacune de ces localités, ils sont recouverts par le même banc à *Dalmasiceras dalmasi* (Pictet).

Il est ainsi démontré que le banc pseudo-bréchique de Berrias (150) a pour homologue, à Chomérac, le niveau bréchique supérieur de la Boissière (horizon *c*) qui doit être rapporté au Berriasien ([4]).

D'une manière classique on admet (Kilian, Mazenot, etc.) que la brèche inférieure (niveau *a*) contenant la faune principale de la Boissière correspond au Tithonique supérieur.

Quant à l'appartenance au Jurassique ou au Crétacé des niveaux intermédiaires (*b*), des études fauniques (ammonites) en cours permettront peut-être de mieux apprécier le problème. La décision restera cependant l'un des objectifs d'un colloque international sur le passage du Jurassique au Crétacé.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) R. Busnardo, G. Le Hégarat et J. Magné, *Colloque sur le Crétacé inférieur français*, Lyon, 1963 (sous presse).

(2) F. Roman et G. Mazenot, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 7, 1937, p. 179-186.

(3) A. Toucas, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e série, 18, 1890, p. 560-629, *pl.* 13-18.

(*Faculté des Sciences*, 86, *rue Pasteur*, *Lyon*, *Rhône*.)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur les variations d'agitation du champ magnétique terrestre en Bretagne.* Note (*) de MM. **Maxime Fontaine, Eugène Le Borgne, Jean Le Mouël** et **Jean-Claude Rossignol**, présentée par M. Jean Coulomb.

Dans les stations de l'extrémité occidentale de la Bretagne, les variations d'agitation, relevées sur les enregistrements de l'intensité du champ magnétique terrestre, sont nettement différentes de celles qu'on observe dans les stations implantées plus à l'Est. Ces différences sont attribuées à l'existence d'un canal conducteur situé, en profondeur, au large d'Ouessant.

Dans une Note précédente [1], nous avons présenté les résultats obtenus pour l'ensemble du territoire français quand on compare, sur les enregistrements de l'intensité, F, du champ magnétique terrestre, l'amplitude des variations d'agitation dans une station à l'amplitude des mêmes variations à l'Observatoire de Chambon-la-Forêt. A l'intérieur d'une zone qui s'étend de l'Est à l'Ouest, depuis le Jura jusqu'à la Manche, l'amplitude, A_s, relevée à la station est généralement inférieure à l'amplitude, A_c, relevée à Chambon. Les courbes obtenues en portant la durée, T, de la variation en abscisse et le rapport A_s/A_c en ordonnée présentent, compte tenu de la dispersion des points représentatifs, une allure hyperbolique, A_s/A_c augmentant avec T pour tendre vers l'unité quand T atteint des valeurs de l'ordre de l'heure.

La Bretagne est comprise dans cette zone mais, quand on s'y déplace de l'Est vers l'Ouest, la dispersion des points représentatifs de A_s/A_c en fonction de T augmente progressivement et le rapport prend de plus en plus fréquemment des valeurs très grandes, positives ou négatives.

Les magnétomètres à protons ou à pompage optique, utilisés sur le terrain [2], enregistrent seulement les variations de l'intensité F. En faisant appel aux enregistrements des variomètres La Cour de l'Observatoire de Chambon, nous avons cherché s'il existe une corrélation entre les valeurs du rapport A_s/A_c et les variations de l'un des éléments D, H ou Z à Chambon. Signalons que, à Chambon, les variations d'agitation sont très atténuées sur la composante verticale, $\Delta Z/\Delta H$ est en général inférieur à 0,1; par suite, le vecteur perturbation y est sensiblement horizontal.

Il est apparu que les variations de F dont l'amplitude est grande à Ouessant et faible à Chambon correspondent à des phénomènes pour lesquels les seules variations notables sur les magnétogrammes de Chambon sont celles de D. Cette remarque nous a conduits à étudier les variations du rapport A_s/A_c en fonction de l'orientation, dans un plan horizontal, du vecteur perturbation à Chambon : les résultats obtenus à la station

d'Ouessant, en nous limitant aux accidents dont la durée est de l'ordre de l'heure, sont reproduits sur la figure 1; la station de Plabennec fournit une courbe analogue.

On peut interpréter ces courbes en faisant appel, à la manière de H. Wiese ([3]), à un canal infiniment conducteur, rectiligne et horizontal, qui passerait au large d'Ouessant.

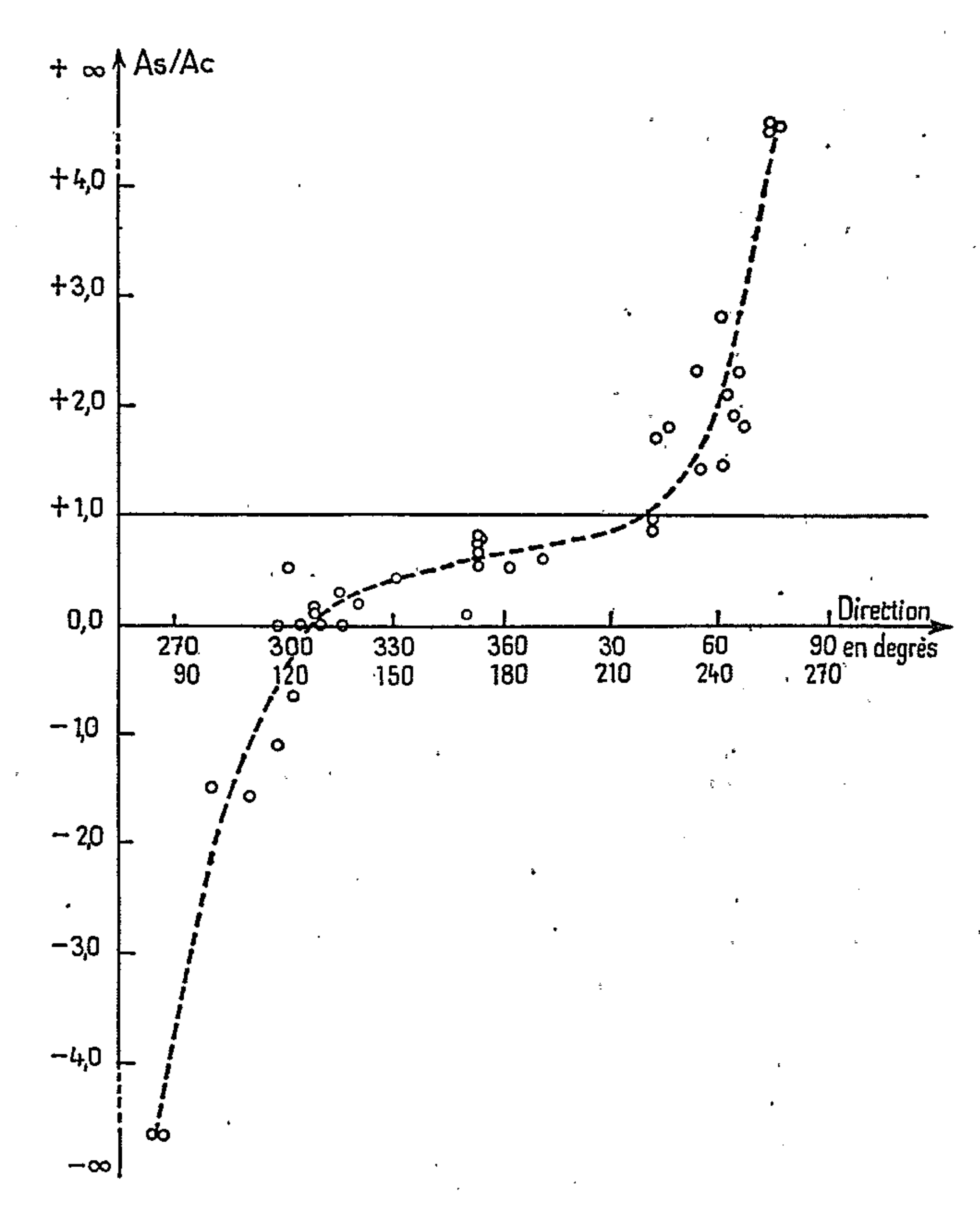


Fig. 1. — Ouessant. Variation de A_s/A_c en fonction de l'orientation, à Chambon, du vecteur perturbation (pour les accidents de durée $T \simeq 1$ h).

Pour des variations ayant la durée considérée, le rapport A_s/A_c est voisin de 1 dans la zone qui englobe la Bretagne et, en première approximation, sur l'ensemble du territoire français. Nous admettons que, pour des phénomènes de cette durée, les différences entre les amplitudes relevées à Ouessant et à Chambon sont dues essentiellement aux effets des courants, induits dans le canal conducteur par les variations du champ magnétique terrestre; ces variations sont représentées par le vecteur perturbation observé à Chambon. Les courants induits disparaissent et le rapport A_s/A_c devient égal à l'unité lorsque le vecteur perturbation est parallèle au canal : d'après la figure 1, celui-ci doit être orienté suivant une direction Sud-Ouest — Nord-Est formant un angle voisin de 45° avec le méridien géographique.

Un calcul sommaire basé sur la comparaison des effets d'induction à Ouessant et à Plabennec conduit à attribuer une valeur de l'ordre de 80 km à la distance qui sépare la station d'Ouessant du canal conducteur; ce résultat est en accord avec la répartition géographique des effets observés dans les stations de l'Ouest. (Signalons que les magnétogrammes de Hartland, Cornouailles anglaises, et de Chambon présentent des différences

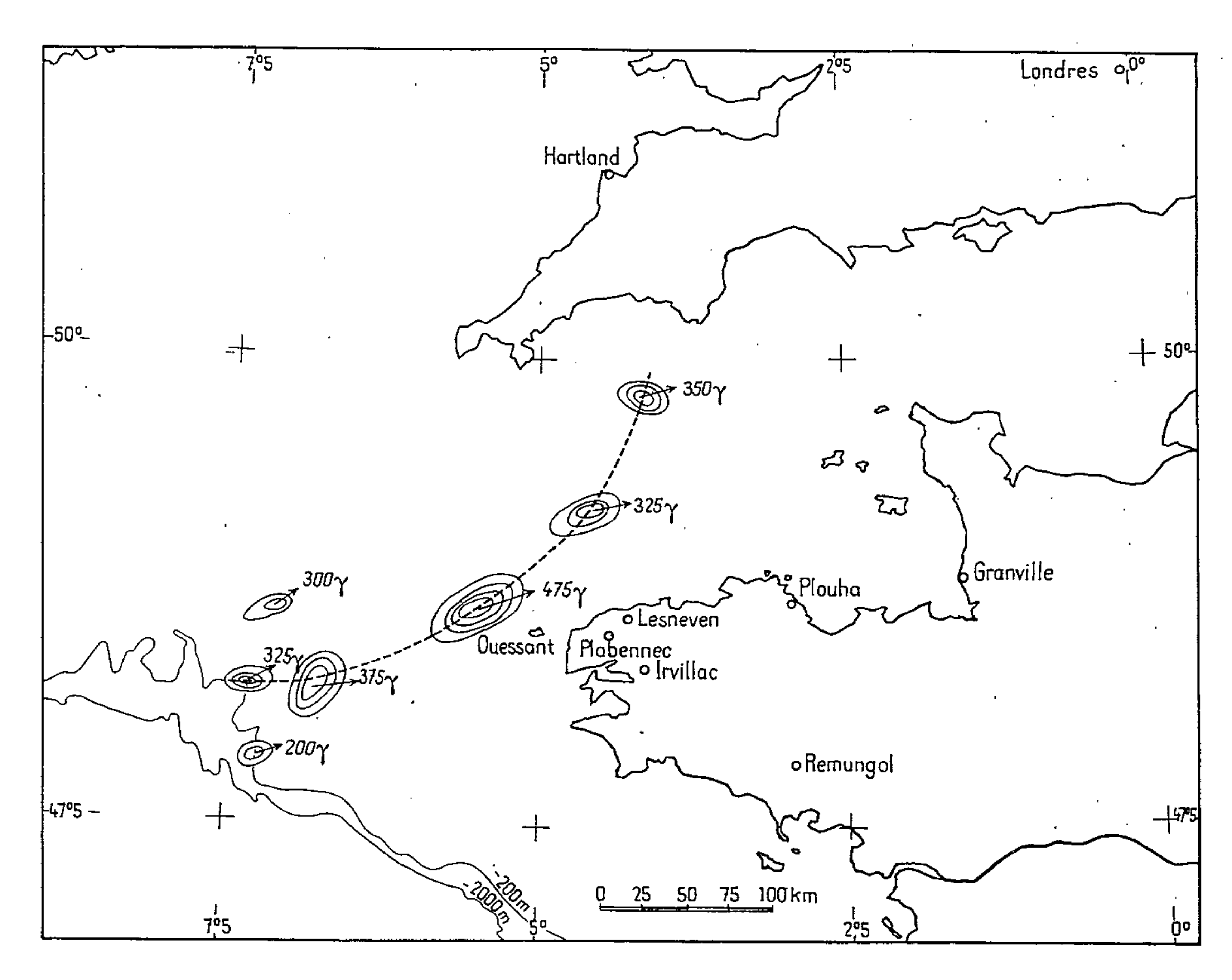


Fig. 2. — Emplacements des stations.
Reproduction des anomalies magnétiques d'après T. D. Allan.

marquées, en particulier sur D et Z; quand on cherche à interpréter ces différences selon la méthode de Wiese, on trouve une direction Nord-Sud pour le canal conducteur responsable des anomalies de Hartland.)

Le canal conducteur dont nous supposons l'existence au large d'Ouessant doit être situé en profondeur; en effet, il est localisé dans la zone du plateau côtier et la présence de la mer, dont la profondeur est ici d'une centaine de mètres seulement, ne permet pas d'expliquer le comportement de nos stations.

Sans faire d'hypothèse sur la nature de ce canal, nous remarquons qu'il coïnciderait assez bien, en direction et en position, avec l'axe des anomalies magnétiques importantes qui jalonnent l'entrée de la Manche. Nous avons reporté sur la figure 2 les contours de ces anomalies, décelées

par des mesures anglaises effectuées par bateau ([4]) et qui se manifestent encore nettement, à une altitude de 3 000 m, sur la carte aéromagnétique de la France.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

([1]) M. FONTAINE, E. LE BORGNE, J. LE MOÜEL et J. C. ROSSIGNOL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 261.

([2]) Les stations utilisées sont indiquées sur la figure 2. A Ouessant et à Plabennec, les enregistrements ont été effectués par MM. Schlich, Patriat et Noël; pour les autres stations, nous avons analysé des enregistrements réalisés par la Compagnie Générale de Géophysique en vue de l'établissement de la Carte aéromagnétique de la France.

([3]) H. WIESE, *Geofisica pura e applicata*, Bd 52, 1962/II, p. 83.

([4]) T. D. ALLAN, Communication personnelle.

(*Institut de Physique du Globe,*
191, *rue Saint-Jacques, Paris,* 5e.)

ANATOMIE VÉGÉTALE. — *Deux systèmes conducteurs vasculaires, correspondant à deux stades de l'évolution, se succèdent dans la première pousse transitoire d'*Equisetum arvense *L.* Note (*) de M. **Jean Laroche**, présentée par M. Roger Heim.

Les observations anatomiques montrent que deux systèmes conducteurs se succèdent : le premier, très simple, dure très peu; le second, indépendant du premier, organisé plus tardivement, est le point de départ du système conducteur définitif.

Vasculairement, l'axe aérien domine dans la « plantule » durant le premier stade; puis, la feuille prend la suprématie et induit la vascularisation dans le reste du sporophyte.

Le genre *Equisetum* a fait l'objet de très nombreux travaux, tant en morphologie qu'en anatomie, en cytologie ou en physiologie. Malgré cela, on ne possède aucun document relatif aux pousses transitoires qui s'édifient avant que ne commence le développement du sporophyte adulte. La présente Note relate les modalités de la trachéogenèse, non seulement dans une pousse dont on ne savait rien sinon son existence [(1), (2)], mais encore en la considérant aux stades les plus jeunes, c'est-à-dire avant l'établissement du système trachéal que, tout récemment, nous avons nous-même présenté (2).

Les sporophytes sont obtenus en laboratoire, à partir de spores semées sur solution nutritive minérale de Knop N/4, gélosée et additionnée de liqueur de Berthelot; les cultures sont soumises à un éclairement continu de 1500 lux.

Les échantillons, après traitement par les liquides éclaircissants (chloral-lactophénol-salicylate de soude, solution de Steimetz) permettent une étude *in situ*, par transparence, du tissu vasculaire. Cette technique, couramment utilisée pour les plantes supérieures, n'a pas été adoptée, semble-t-il, par les Ptéridologues.

Quatre échantillons, d'âges croissants, illustreront quatre stades successifs du développement. Celui-ci présente une telle variabilité d'un échantillon à un autre, que toute précision d'âge et de dimension est sans valeur de référence.

Échantillon 1. — Très jeune sporophyte ayant formé sa première collerette de trois feuilles; la base de la tige et la radicule sont encore enserrées dans les restes du ventre de l'archégone (rv) (*fig.* 1). Deux « régions de vascularisation » sont perceptibles : *Nc* et *N'c*. *Nc* comporte un plus grand nombre d'éléments; son apparition est antérieure à celle de *N'c*. Dans cette première « plantule », les organes soumis à un géotropisme négatif prédominent, constituant presque tout le sporophyte.

Échantillon 2. — Le « premier entre-nœud » s'est allongé et la radicule *r* a traversé la gaine archégoniale (*fig.* 2). Les deux zones nodales *Nc* et *N'c*, indépendantes dans le premier cas, sont reliées par une file trachéale continue *fa*. Toutefois, aucune vascularisation, tant dans les feuilles que dans la radicule, n'est encore perceptible.

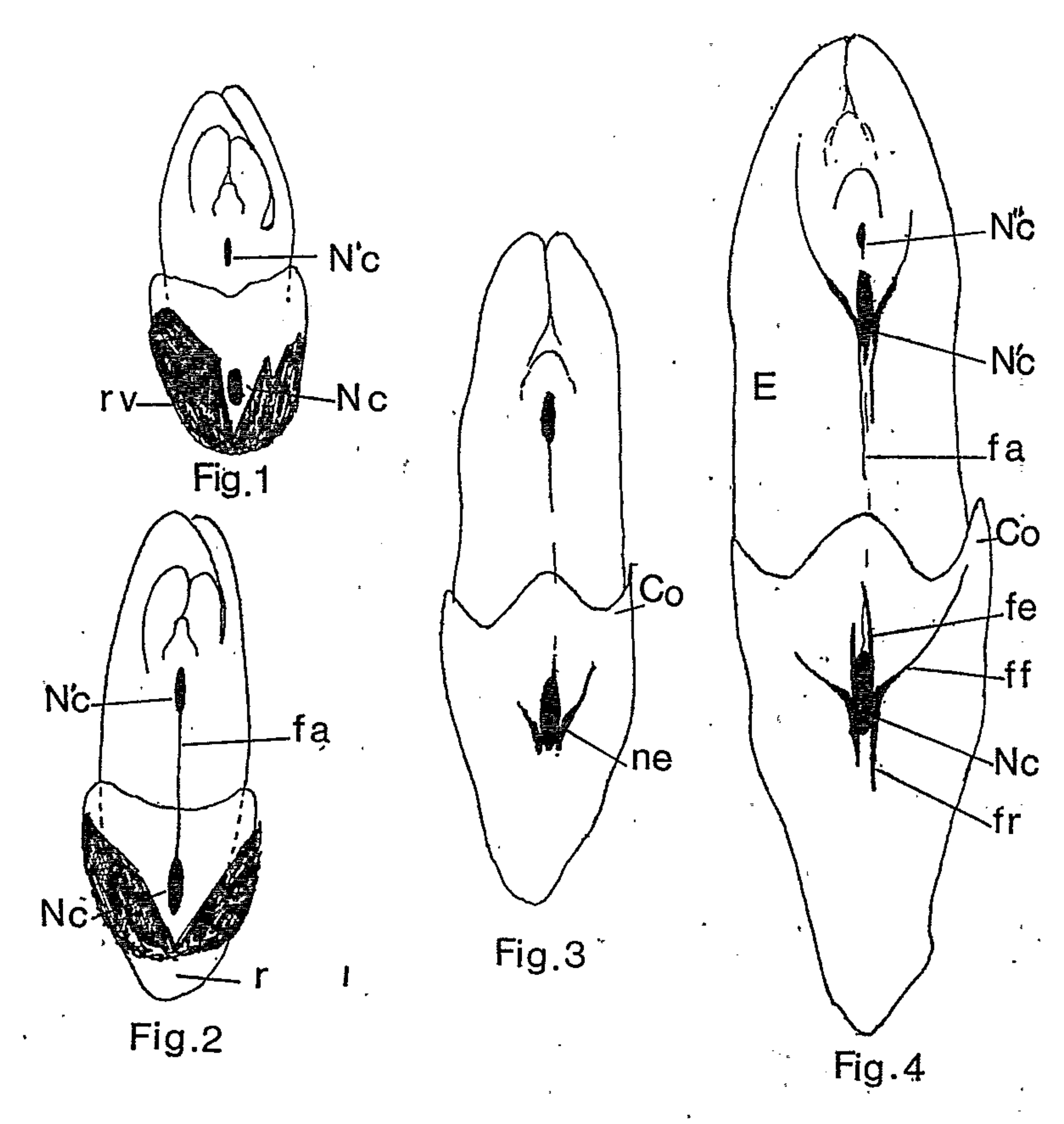


Fig. 1. — Vascularisation réduite à deux nœuds : *Nc* et *N'c* (rv, restes du ventre de l'archégone).

Fig. 2. — Mise en place de la file trachéale axiale *fa*; *r* = racine.

Fig. 3. — Ébauche de la vascularisation des feuilles *ne*.

Fig. 4. — Apparition du 3e nœud *N"c* et du second système conducteur de type définitif : *fr*, faisceau radiculaire; *fe*, faisceau montant dans l'entrenœud; *ff*, faisceau correspondant à une feuille de la première rosette *Co*. La file axiale *fa* est disloquée.

Échantillon 3. — Au voisinage immédiat de *Nc*, en position latérale, plus externes que les trachées déjà en place, se différencient de nouveaux éléments *ne* qui constituent l'ébauche de la vascularisation des trois feuilles de la première rosette (*fig.* 3). Simultanément, le « premier entre-nœud » poursuit son allongement; la file trachéale axiale primitive, étirée, se rompt en plusieurs endroits : amorce de sa dislocation. A ce stade, l'avance de *Nc* sur *N'c* est nettement accusée.

Échantillon 4. — Quoique encore très peu développé, ce sporophyte est pourvu d'une organisation vasculaire complète; elle se substitue au premier système qui subit une dislocation quasi-totale. En *Nc* (*fig.* 4) trois groupes xylémiens se sont édifiés : le premier, issu de *Nc*, de différenciation acropète *fe*, se dirige vers l'entre-nœud supérieur; le second, constitué de trois branches, telle *ff*, s'établit dans les trois premières phylles formant la collerette *Co*; c'est l'extension des éléments *nc* apparus dans l'échantillon 3, d'abord indépendants, puis concrescents avec *Nc* (*fig.* 4); enfin le troisième, de différenciation basipète descend vers la racine (*fr*). Il ne se rattache pas à *Nc* mais constitue *la partie basipète des files trachéales foliaires*; dans la racine, ces files ne sont que deux, ainsi que nous l'avons antérieurement rappelé (2). On retrouve un processus comparable pour *N'c*, en relation avec le second verticille, à deux différences près : *a* — les files inférieures sont plus avancées et irriguent l'entre-nœud *E* et non plus la racine; *b* — aucune différenciation acropète n'émane encore de *N'c*. La constatation de cette répétition a une portée fondamentale; en effet, elle s'impose à chaque nouveau nœud et conduit à considérer la pousse transitoire entière comme étant le résultat de la juxtaposition d'une série de petits articles emboîtés, composés chacun de trois éléments homologables à des unités végétatives.

De l'étude de ces quatre « plantules » d'âges croissants, concluons que *la trachéogenèse dans la première pousse transitoire de l'*Equisetum arvense *L. s'effectue en deux temps* :

— durant le premier, un système très simple est constitué par deux nœuds que relie une bande trachéale axiale;

— puis vient le second, caractérisé par un ensemble plus complexe qui reflète l'ontogenèse des organes de la plante. Un fait très important retient l'attention : c'est la relation de cause à effet qui relie l'apparition des premières trachéides foliaires dans la rosette *Co*, et, immédiatement après, celle des deux premières files vasculaires radiculaires ainsi mises sous la dépendance des feuilles; cette relation causale se répète en *s'adaptant* au nœud *N'c* du second article.

Ceci nous autorise à énoncer les conclusions interprétatives suivantes. Dans le premier temps, seul l'axe est vasculairement pourvu; *il prédomine alors sur la feuille.* Fournirait-il ainsi une résurgence de structure ancestrale? Son existence est courte; disloqué, il s'efface au profit d'*un second système, indépendant du premier, où les feuilles induisent la trachéogenèse et donc deviennent dominantes du point de vue ontogénique.* Dès lors, la conception cénobiale de la plante telle que nous l'a léguée Chauveaud paraît se vérifier.

Du point de vue morphologique, chez l'adulte, la tige est prédominante sur la feuille réduite à une simple petite languette; n'est-ce pas là qu'il

faille chercher l'origine du classement des *Equisetum* parmi les Phylloïdées? Le premier temps de l'édification de la première pousse transitoire semble confirmer cette façon de voir. Mais dès le second temps, une étude minutieuse des stades très jeunes révèle que la suprématie est à la feuille dont la vascularisation subordonne celle des régions internodale et radiculaire. L'ontogenèse oppose donc un démenti aux affirmations déduites des seules considérations morphologiques; en particulier, les développements relatifs feuilles-tige, ne peuvent pas constituer un critère valable de classification. En effet, la grande majorité des plantes adultes présente des feuilles « trop complexes et trop variables pour ne pas mériter d'être décomposées en unités » (Bouvrain), ce que justifie leurs dimensions parfois considérables et leur réseau vasculaire complexe; par contre, chez les *Equisetum*, le même type de feuilles se retrouve tout au long de la plante : il se caractérise par la petitesse et la vascularisation très simple : il tend vers l'unité foliaire.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) K. Barrat, *Ann. Botany*, 1920, p. 201.

(2) J. Laroche, *Rev. gén. Botanique* (sous presse).

(*Laboratoire de Cours de Botanique S. P. C. N.,*
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

ZOOLOGIE. — *Sur un Bopyride nouveau,* Bopyrophryxus branchiabdominalis *nov. gen. nov. sp. parasite de* Parapagurus monstrosus *des îles Kei et type de la sous-famille nouvelle des* Bopyrophryxinæ *nov.* Note (*) de M. **Radu Codreanu**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Au cours de ses recherches sur les Pagures, Mme Michèle Dechancé (Laboratoire de Zoologie, Muséum) a bien voulu nous signaler un Bopyride très singulier, qui semble avoir suivi une évolution différente de celle des lignées actuellement connues, les Bopyriens proprement dits, parasites sur les branchies, et les Phryxiens, secondairement émigrés sur l'abdomen des Crevettes ou des Anomoures. En effet, dans le présent cas, la femelle parasite, tout en se logeant avec son mâle nain sous le branchiostégite de son hôte, déforme la partie antérieure de son côté gauche en une poche ovigère beaucoup plus volumineuse que le reste du corps, et qui s'applique sur l'abdomen du Pagure (*fig.* 1). Vis-à-vis des autres *Bopyridæ,* conservant leur marsupium à l'endroit même où ils siègent, notre parasite a une localisation *double* : branchiale pour s'y nourrir et abdominale pour y étaler la masse ovigère hypertrophique, complètement rejetée du côté opposé à l'axe primitif de l'animal (*fig.* 2). En rapport avec cette *position mixte,* le corps de la femelle se décompose en deux parties divergentes, droite et gauche, d'étendue inégale, se rejoignant à la tête. Cette condition insolite ne nous permet pas de la ranger parmi les Bopyriens connus, ni dans les Phryxiens, d'autant plus que ces effets secondaires d'hyperfécondité s'allient à des caractéristiques incontestablement primitives dans les deux sexes. C'est ce qui nous amène à en faire non seulement un genre nouveau, que nous appellerons *Bopyrophryxus* nov. gen. en raison de ses caractères cumulatifs, mais à considérer celui-ci comme le type d'une nouvelle sous-famille, les *Bopyrophryxinæ* nov.

Nous avons disposé d'un seul couple de *Bopyrophryxus branchiabdominalis* nov. gen., nov. sp., attaché sous le branchiostégite gauche d'un jeune *Parapagurus monstrosus* Alcock, 1894, mâle, à céphalothorax de 6,5 mm, provenant de l'Expédition Danoise [1] aux îles Kei, station 51, 348 m de profondeur, 7 mai 1922. Dans l'ensemble, la femelle parasite a un aspect piriforme, son corps segmenté, d'une taille de 4,3 mm, apparaissant comme un appendice de sa propre poche incubatrice, qui mesure 6 mm de long sur 4,5 mm de large. Sur le côté droit, non déformé, les sept tergites thoraciques se suivent régulièrement, avec leurs péréiopodes munis de pinces particulièrement fortes, à longs dactyles recourbés, qui assurent, par une fixation active, le maintien de l'énorme masse ovigère, faisant saillie sur l'abdomen du Pagure. Six péréiopodes gauches renforcent également la fixation, étant semblables à ceux de droite. En outre, les trois premiers sont associés à des bosses pleurales de plus en plus grandes, dont deux

se placent immédiatement à gauche de la tête, tandis que la troisième est rejetée loin sur le bord distal de la poche incubatrice, où elle surmonte l'unique péréiopode régressé.

Les ovaires ne se développent que du côté gauche, et c'est en avant des péréiopodes 4-6 qu'ils s'épanouissent en un large éventail entraînant l'accroissement unilatéral excessif des somites thoraciques 2 et 3 ainsi que de leurs oostégites; ceux-ci forment à eux seuls la vaste poche ovigère. Par suite de cette hypertrophie asymétrique, la tête se trouve repoussée à droite, perpendiculairement à l'axe du corps, étant précédée par la partie gauche dilatée des deux premiers tergites thoraciques. L'examen de la face ventrale (*fig.* 3) montre nettement l'absence d'un marsupium médian typique, car les oostégites 4 et 5 de gauche, de même que la rangée rudimentaire des oostégites 2-5 du côté droit, ne recouvrent rigoureusement aucun œuf. Toute la ponte est entourée par les oostégites géants 2 et 3 de gauche, soudés aux somites et rejetés en dehors du plan sagittal de la femelle.

Ce qui sépare en outre notre Bopyride des Athelgiens et Phryxiens vrais, c'est la structure primitive de son abdomen, assez long, constitué de six segments libres, pourvus d'appendices dans les deux sexes. La femelle possède des lames pleurales atténuées aux deux premiers pléonites, cinq paires de pléopodes foliacés uniramés et une paire de longs uropodes. Quant au mâle, n'ayant que 3 mm (*fig.* 4), agrippé sur le côté abdominal droit de la femelle, il a une tête portant des antennules triarticulées et des antennes de six articles, et son corps comprend des somites écartés, progressivement rétrécis en arrière. Ses péréiopodes ressemblent à ceux de la femelle, avec mérus et carpe encore plus raccourcis, et son abdomen frappe par ses bords serratiformes, du fait que les six segments distincts qui le composent se prolongent latéralement en pointes. Il y a cinq paires de pléopodes papilliformes et des uropodes rudimentaires, en contraste avec l'abdomen indivis et apode des Phryxiens et des Athelgiens.

Pour résumer, nous donnons ci-après les diagnoses des unités systématiques nouvelles que nous venons d'établir.

Diagnose de la sous-famille des *Bopyrophryxinæ* nov. : Femelle ectoparasite dorsale des Pagures, à fixation branchiale comme chez les Bopyriens, mais subissant une asymétrie génitale d'un côté du corps analogue à celle des *Phryxinæ* et tellement forte que la poche incubatrice est projetée sur l'abdomen de l'hôte. Oostégites et péréiopodes en nombre

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

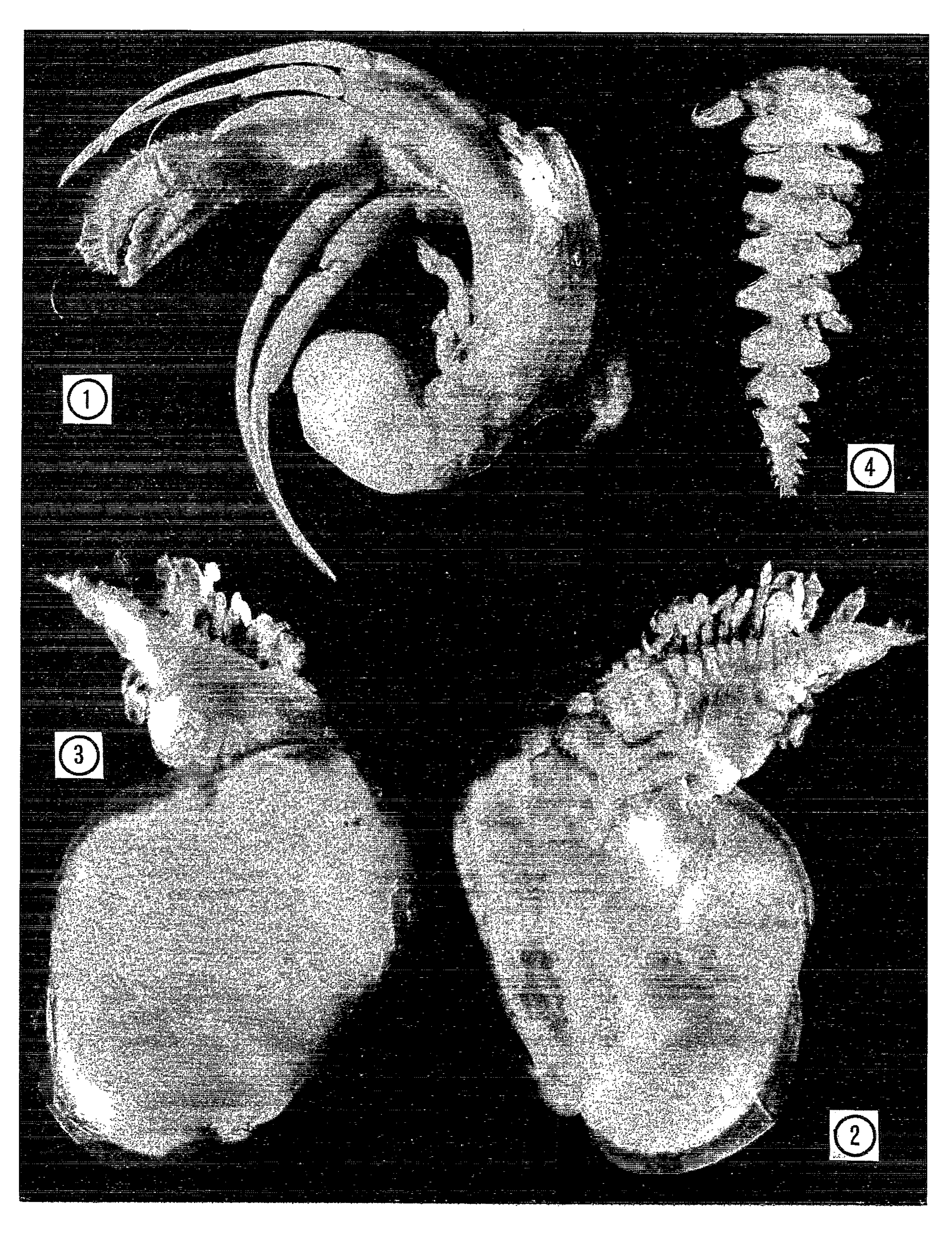
Fig. 1. — *Parapagurus monstrosus* ♂ (îles Kei), côté gauche, portant un couple de *Bopyrophryxus branchiabdominalis* nov. gen., nov. sp. fixé sous le branchiostégite et se prolongeant par la poche incubatrice sur l'abdomen de l'hôte. (G × 6.)

Fig. 2 à 4. — *Bopyrophryxus branchiabdominalis* nov. gen., nov. sp.

Fig. 2. — ♀, vue dorsale avec la poche incubatrice remplie d'embryons. (G × 15.)

Fig. 3. — ♀, vue ventrale. (G × 14.)

Fig. 4. — ♂, vue dorsale. (G × 26.)


1
4
3
2

complet, mais inégalement développés. Abdomen formé de six segments distincts pourvus d'appendices dans les deux sexes. Genre type : *Bopyrophryxus* nov.

Diagnose du genre *Bopyrophryxus* nov. : Femelle ectoparasite à localisation mixte, branchiale et abdominale, à corps fortement asymétrique, devenu biparti, projetant en dehors du plan sagittal une poche incubatrice formée par les oostégites 2 et 3, hypertrophiés d'un seul côté. Les autres oostégites présents, mais non fonctionnels, n'abritent pas la ponte. Antennes longues, péréiopodes très développés à pinces puissantes, sauf le troisième du côté déformé qui est régressé. Plaques coxales absentes, bosses pleurales nettement plus grandes sur le côté hypertrophique. Abdomen de six segments, avec quelques lames pleurales plus ou moins réduites, portant cinq paires de pléopodes et des uropodes uniramés.

Mâle à péréiopodes puissants, ayant un abdomen de six segments, des pleura nets, cinq paires de pléopodes et des uropodes.

Espèce type : *Bopyrophryxus branchiabdominalis* nov., parasite de *Parapagurus monstrosus*, îles Kei, Pacifique.

En conclusion, la déformation absolument imprévue de ce Bopyride, vu son siège branchial initial, vient à nouveau confirmer la détermination *non adaptative* de l'asymétrie des Épicarides, qui se réalise *indépendamment de leur localisation*, comme nous l'avons déjà relevé à propos d'autres exemples ([2]). Le facteur décisif en est, par contre, l'*hypertrophie ovarienne*, aux dépens d'une nutrition surabondante, en l'absence du contrôle de la vie active. D'autre part, la suractivité ovarienne s'accompagnant de l'hypertrophie de certains oostégites et de la régression des autres, indique des balancements de croissance liés à une réceptivité différentielle vis-à-vis des influences endocriniennes.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

([1]) Le Docteur Torben Wolff du Musée Zoologique de Copenhague nous a permis l'étude de ce matériel.

([2]) *Bull. Biol. France Belgique*, 90, 1956, p. 111; *Crustaceana*, 9, 1965 (sous presse).

(*Laboratoire de Zoologie, Crustacés,*
Muséum national d'Histoire naturelle, 61, *rue Buffon, Paris*, 5e.)

ZOOLOGIE. — *Présence de Palpigrades dans le milieu interstitiel littoral.* Note (*) de M. **Bruno Condé**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

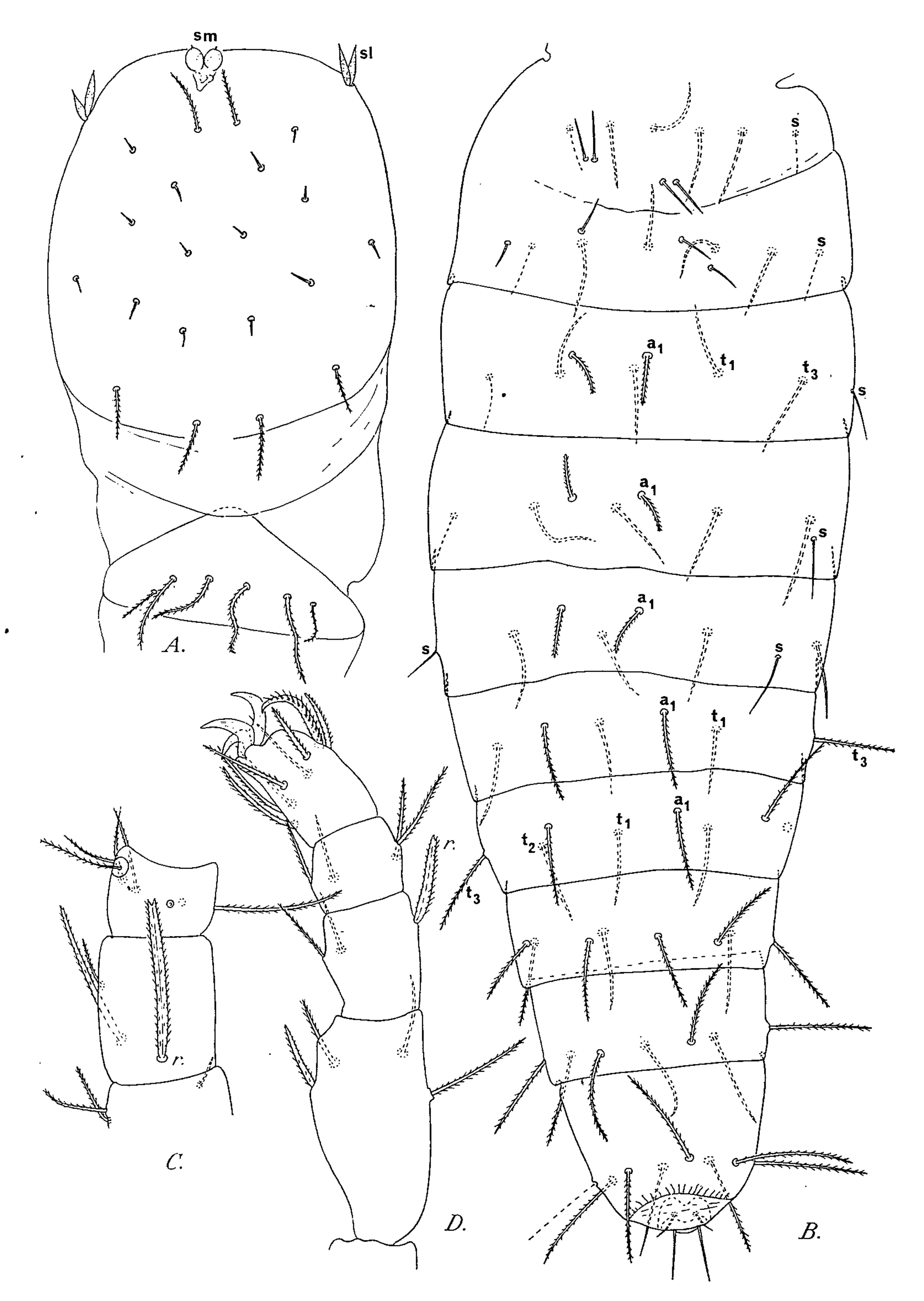
Description d'un nouveau type de Palpigrade (*Leptokœnenia gerlachi* n. gen., n. sp.) découvert dans le sable d'une plage de l'île de Sarad Sarso (mer Rouge).

La microfaune interstitielle obtenue par la méthode des puisards de Chappuis, creusés dans le sol sableux au bord des collections d'eaux douces ou salées, renferme souvent, à côté d'espèces typiquement aquatiques, des formes terrestres hygrophiles qui habitent les fissures situées au contact de la nappe liquide et sont entraînées principalement par les filets d'eau collectés par le puisard. Rémy (1) et moi-même (2) avons souligné le fait et donné des exemples se rapportant aux Symphyles, Pauropodes, Protoures et Diploures (diverses rivières lorraines, Adige, étang du Racou, Pyr.-Or.). La composition faunique de ce milieu particulier est d'ailleurs spéciale par suite d'un filtrage des espèces banales et de la présence d'éléments thermophiles.

Les Palpigrades qui sont d'ordinaire associés aux groupes précédents devaient, logiquement, se rencontrer aussi un jour dans ce biotope. Cependant, et de façon assez imprévue, c'est dans le milieu littoral marin qu'ils furent découverts. Il est juste de dire que ce dernier est actuellement plus exploré que son homologue dulcaquicole et il est ainsi très prématuré d'avancer que les Palpigrades y sont mieux représentés qu'ailleurs.

Le premier spécimen connu fut recueilli en janvier 1952 par R. Paulian au Faux-Cap (Sud de Tsihombe), à l'extrémité méridionale de Madagascar. La récolte avait été effectuée en pêchant au filet fin (n° 10, Tripette et Renaud) dans l'eau phréatique de la plage, à moins de 1 m du bord de la mer. Cet échantillon (une femelle adulte) fut étudié par Rémy (3) qui le classa dans le genre *Eukœnenia*, sans pouvoir le nommer spécifiquement. Un autre exemplaire fut encore obtenu par Paulian dans les interstices du sable de la plage du cap Sainte-Marie, situé à l'Ouest de Faux-Cap; il fut également soumis à Rémy, mais la détermination est demeurée *in litteris* et le document ne m'est pas accessible pour le moment.

Au cours de recherches sur la faune interstitielle de l'archipel des Farasan, en mer Rouge méridionale, S. Gerlach a découvert à son tour un Palpigrade sur l'île Sarad Sarso, le 26 novembre 1964. Le biotope est un rivage de sable corallien, à peu près à la limite des hautes eaux et à 25 cm de profondeur dans le sable humide; la faune « associée » comprenait des Turbellariés, des Nématodes, des Polychètes, des Oligochètes, des Copépodes, des Acariens et des Halacariens. Le spécimen est un immature, long de 0,7 mm, qui ne se range dans aucun des genres connus et que je



Leptokoenenia gerlachi n. gen., n. sp. — A. Prosoma, face tergale. — B. Opisthosoma, face sternale. — C. Basitarses III et IV de la patte locomotrice I, face sternale. — D. Patte locomotrice IV gauche, à partir du tibia, face postérieure.

Explication des lettres dans le texte.

nomme *Leptokœnenia* [4] *gerlachi* n. gen., n. sp. En voici une brève diagnose permettant de l'identifier dans l'état actuel de nos connaissances.

Prosoma. — Organe frontal médian (*sm*) à branches arrondies, terminées par une courte pointe apicale. Organe latéral (*sl*) comprenant deux éléments fusiformes acuminés. Bouclier dorsal avec 10 + 10 soies, très courtes pour la plupart, disposées de façon habituelle; segment libre avec 3 + 3 soies. Chélicères pourvues de sept dents à chaque mors. Pédipalpes et pattes locomotrices I et IV à articles relativement courts; leurs longueurs relatives et leurs particularités sont résumées ci-dessous :

Pédipalpes : ti = 69; bta I = 25,5; bta II = 28,5; ta I = 20; ta II = 36; ta III = 42.

Pattes I : ti = 72,5; bta I + II = 62; bta III = 48,5; bta IV = 34,5; ta I = 31; ta II = 28; ta III = 83. La soie raide (*r*) du basitarse III, légèrement plus longue que le bord tergal de l'article (54/48,5), est insérée vers le 1/5 proximal du bord sternal.

Pattes IV : ti = 78; bta = 40; ta I = 26; ta II = 47. La soie raide (*r*) du basitarse, égale aux 3/4 de la longueur du bord tergal de l'article, est insérée au 1/4 distal de ce bord.

Opisthosoma. — Allongé et progressivement atténué vers l'arrière, il ne présente aucun rétrécissement brusque dans sa région postérieure, contrairement à ce qu'on observe chez les genres voisins. Les segments VIII à X sont sensiblement de même longueur, le XIe étant un peu moins long que large. Chétotaxie représentée en détail sur la figure B. Les tergites II à VI ont chacun une rangée de six poils, le plus latéral (*s*) plus court et plus grêle que les autres (t_1, t_3); en VII, *s* manque et en VIII apparaît un t_2. La face sternale des segments II et III possède deux paires de courtes soies grêles; les poils a_1, courts et épais, portés par les segments IV à VI sont remplacés, sur les segments VII et VIII, par des phanères longs et grêles. Les segments IX à XI ont respectivement huit, sept (dont un médio-dorsal) et huit poils.

La forme de l'abdomen mise à part, les caractères de ce nouveau Palpigrade sont banals et aucun ne paraît en rapport avec le milieu particulier dans lequel il a été découvert. Il est certain que l'animal est peu sensible au sel, mais il me semblerait hasardeux d'affirmer qu'il est inféodé aux rivages marins.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) *Bull. Soc. Sc. Nancy*, n° 19, 1960, p. 9-18.
(2) *Ibid.*, 19, 1960, p. 123-127.
(3) *Mém. Inst. sci. Madagascar*, série A, 13, 1959, p. 33-66.
(4) De λεπτός, étroit, allusion à la forme de l'opisthosome.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Zoologie approfondie,*
30, *rue Saint-Catherine, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur l'origine des formations surnuméraires au cours de la régénération des pattes chez* Carausius morosus *Br.* Note (*) de M. **André Bart**, transmise par M. Étienne Wolff.

Des schistomélies ont été obtenues expérimentalement au niveau de la patte du phasme *Carausius morosus* Br. Les lieux d'apparition des formations supplémentaires varient suivant l'opération pratiquée. Ils correspondent aux zones où est réalisée une continuité directe entre des parties de deux faces normalement opposées.

De très nombreux cas d'appendices naturellement anormaux sont connus chez les Insectes. Expérimentalement, plusieurs auteurs [(1) à (6)] ont régulièrement obtenu le remplacement de tout ou partie d'une patte par une formation multiple, double ou triple de même nature (schistomélie). Il suffit pour cela de sectionner une patte et d'en réassocier les deux fragments après avoir fait subir au fragment distal une rotation sur lui-même de 90 ou 180°, ou encore d'échanger des parties de pattes symétriques par translation.

Par ces procédés, Bodenstein [(4), (5)], chez les vanesses *Phryganidia californica* et *Phryganidia cardui*, a pu, le premier, obtenir le développement de schistomélies affectant la patte sur une longueur d'autant plus grande que le niveau de section était plus rapproché de la base de l'appendice. Les éléments supplémentaires sont, au plus, au nombre de deux et entre deux appendices contigus du complexe existe une relation de symétrie conforme aux lois de Bateson (3). Des résultats comparables observés par Balazuc chez *Tenebrio molitor* (1) et *Gromphadorhina lævigata* (2) ne s'accordent pas toujours avec ces lois. Récemment, Penzlin (6) a pu provoquer chez *Periplaneta americana* une trifurcation du tarse. Pour expliquer l'apparition de formations supplémentaires on a surtout envisagé deux hypothèses :

1. Selon Przibram (7), toute section incomplète d'un membre provoque à partir de chaque face de la section un processus de régénération responsable de la réalisation d'une formation triple. Cette hypothèse demande que les deux faces de la plaie soient maintenues écartées. Elle convient aux faits observés chez les Batraciens mais paraît inapplicable à ceux constatés chez les Insectes où le greffon s'applique complètement contre le porte-greffe.

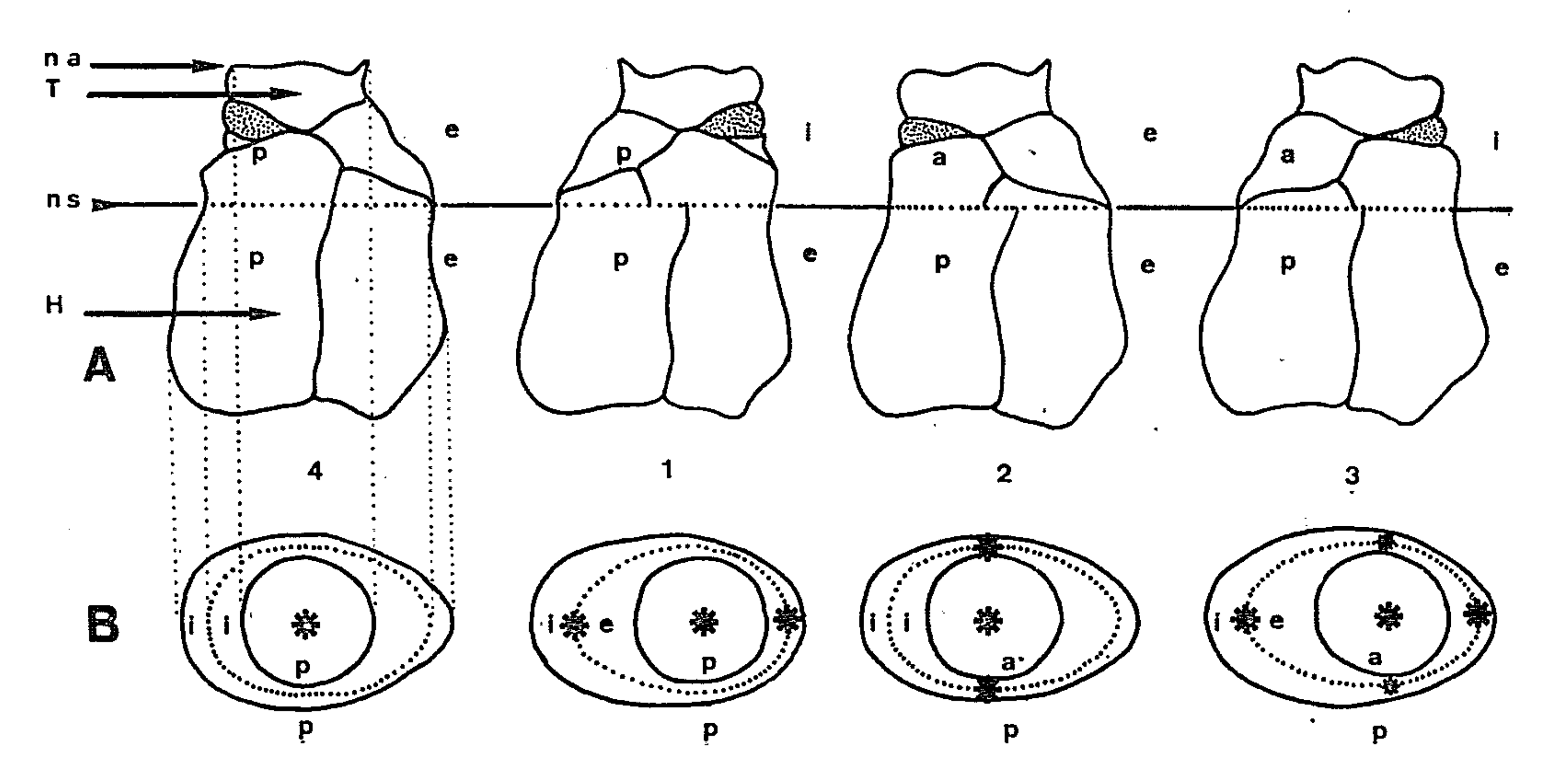
2. Selon l'hypothèse des champs morphogénétiques de Harrison et de Mangold, le greffon et la base réceptrice constituent, dans leurs rapports initiaux, un champ morphogénétique capable de régulation. La rotation du greffon détruit l'harmonie de ce champ; greffon et porte-greffe évoluent alors chacun en un champ et fournissent donc deux appendices. Dans cette hypothèse, Bodenstein (5) admet que le troisième élément résulte d'influences mécaniques causées par l'opération et les processus de réparation.

Nos recherches personnelles ont porté sur le phasme *Carausius morosus* Br. Chez des individus du deuxième stade larvaire, 2 ou 3 jours après la mue, nous avons provoqué l'autotomie d'une patte (limite trochanter-fémur, *fig.* A) et avons sectionné la hanche vers son apex, proximalement à la membrane coxo-trochantérienne. On obtient ainsi :

a. un segment distal : trochanter, membrane articulaire et une frange apicale de hanche;

b. un élément proximal : la hanche quasi complète.

L'élément distal a été greffé de quatre façons différentes sur le proximal (*fig.* A) :



A : Différents types d'associations. *a*, face antérieure; *e*, face externe; H, hanche; i, face interne; n. a., niveau d'autotomie; n. s., niveau de section; p, face postérieure; T, trochanter.

B : Vue polaire de la hanche et du trochanter; ★, localisation du centre des bases des régénérats dans les différentes associations.

1° par translation sur le proximal symétrique. Dans ces conditions la polarité antéro-postérieure des deux éléments est conservée, mais la face externe de la hanche est surmontée par la face interne du trochanter (1er cas : A, 1);

2° par transfert sur le proximal symétrique après rotation de 180°; dans ce cas, les faces externes et internes des deux éléments se trouvent en harmonie, mais la face antérieure de la hanche est surmontée par la face postérieure du trochanter (2e cas : A, 2);

3° par réimplantation dans le proximal après rotation de 180°; les dysharmonies des deux cas précédents sont alors cumulées (3e cas : A, 3);

4° par réimplantation dans le proximal en position normale : expérience témoin (A, 4).

Résultats. — Les témoins ne donnent que des régénérats normaux, uniques, d'insertion axiale (B, 4). Dans les trois autres cas, nous avons régulièrement observé un régénérat axial flanqué, au plus, de deux régénérats supplémentaires. Ceux-ci s'individualisent à un niveau quelconque entre le trochanter et l'onychium du régénérat axial, ou au mieux, proximalement à son trochanter. Il importe avant tout d'examiner la localisation des bases des régénérats supplémentaires dans ces divers cas.

1er *cas.* — Ces bases se situent à l'extérieur et à l'intérieur du régénérat axial et les régénérats sont contenus dans un plan perpendiculaire au plan sagittal (B, 1).

2° *cas.* — Les régénérats supplémentaires naissent antérieurement et postérieurement au régénérat axial et sont situés dans un plan parallèle au plan sagittal (B, 2).

3° *cas.* — Les régénérats supplémentaires sont le plus souvent placés latéralement par rapport au régénérat axial comme dans le premier cas; ils sont parfois, mais rarement, localisés en avant ou en arrière, comme dans le deuxième cas.

Le plan contenant les régénérats occupe donc deux positions perpendiculaires. Dans le deuxième cas, ce plan étire nettement l'apex de la hanche perpendiculairement à son grand axe normal qui de ce fait devient petit axe.

Conclusions. — Dans les cas 1 et 2, les centres morphogénétiques correspondent aux zones hétérogènes où se trouvent juxtaposées des parties de deux faces normalement opposées. Suivant chacun des axes du complexe coxa + trochanter : antéro-postérieur, interne-externe, existerait, d'une face à l'autre, une différence qualitative. Celle-ci serait incompatible avec l'établissement d'une continuité directe, proximo-distale, entre deux fragments normalement situés sur des faces opposées : leur association déterminerait l'apparition, dans la zone de greffe, d'une formation supplémentaire. Dans le troisième cas, l'hétérogénéité externe-interne dominerait l'hétérogénéité antéro-postérieure et accaparerait le plus souvent la possibilité de former les régénérats supplémentaires. Des expériences complémentaires et des observations histologiques sont actuellement en cours pour tenter de préciser la nature du tissu responsable de cette différenciation. Il ne semble pas, d'après ce qui précède, que les formations axiales, nerf et trachée soient à incriminer.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) *Mém. Mus. Nat. Hist. nat.*, nouv. série, 25, 1948, p. 1293.
(2) *Boll. Lab. Ent. agr. Portici*, Naples, 14, 1955, p. 48-64.
(3) *Materials for the study of variation*, Londres, 1894.
(4) *Roux' Arch. Entwicklungsmech. Organ.*, 136, 1937, p. 745-785.
(5) *J. exp. Zool.*, 87, 1941, p. 31-53.
(6) *Naturwiss.*, 52, 1965, p. 217.
(7) *Roux' Arch. Entwicklungsmech. Organ.*, 48, 1921, p. 205-444.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences*, 23, *rue Gosselet, Lille, Nord.*)

PROTISTOLOGIE. — *Structure fine de l'ocelle d'*Erythropsis pavillardi *Hertwig, Péridinien* Warnowiidæ *Lindemann.* Note (*) de M. **Claude Greuet**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les Péridiniens de la famille des *Warnowiidæ* Lindemann sont caractérisés par la présence d'un organite photorécepteur complexe. Celui-ci décrit par Pouchet (1885) ([1]) chez *Warnowia* sous le nom d'ocelle, est constitué d'une cupule pigmentaire (corps choroïdien), qui enchasse une inclusion réfringente (cristallin) recouverte d'une pellicule transparente (cornée). Selon Kofoid et Swezy (1921) ([2]), qui ont étendu l'étude de cet organite à plusieurs genres, la cupule choroïdienne (= mélanosome) comporte deux couches pigmentaires, l'une (core) de teinte rouge au contact du cristallin, l'autre brunâtre plus profonde, ces auteurs notent d'autre part que les rapports entre cristallin et corps choroïdien ne sont pas aussi stricts que le pensait Pouchet : la cupule choroïdienne, douée d'une certaine plasticité, s'étale plus ou moins contre le cristallin selon l'état physiologique du Protiste.

Les techniques d'élevage au laboratoire, l'examen sur le vivant sous le microscope à contraste de phase, sur préparations fixées, en microscopies photonique et électronique permettent d'apporter quelques précisions sur la structure de l'organite photorécepteur des *Warnowiidæ* et de tenter d'en expliquer la véritable nature. Nous rapportons ici les résultats concernant celui d'*Erythropsis pavillardi* Hertwig.

L'ocelle d'*Erythropsis pavillardi* de taille particulièrement importante (jusqu'à 40 μ, soit plus du tiers de celle de l'animal) présente une extraordinaire complexité et une convergence surprenante avec l'œil des animaux supérieurs. Il est situé sur la face ventrale à gauche du sillon longitudinal, immédiatement au-dessous de la ceinture, mais il fait largement saillie vers l'avant et déborde l'épisome.

La cornée, hémisphérique, paraît limitée extérieurement et intérieurement par deux fines pellicules parallèles. La pellicule externe n'est autre que la membrane plasmatique recouvrant le corps cellulaire et la

Explication des Planches.

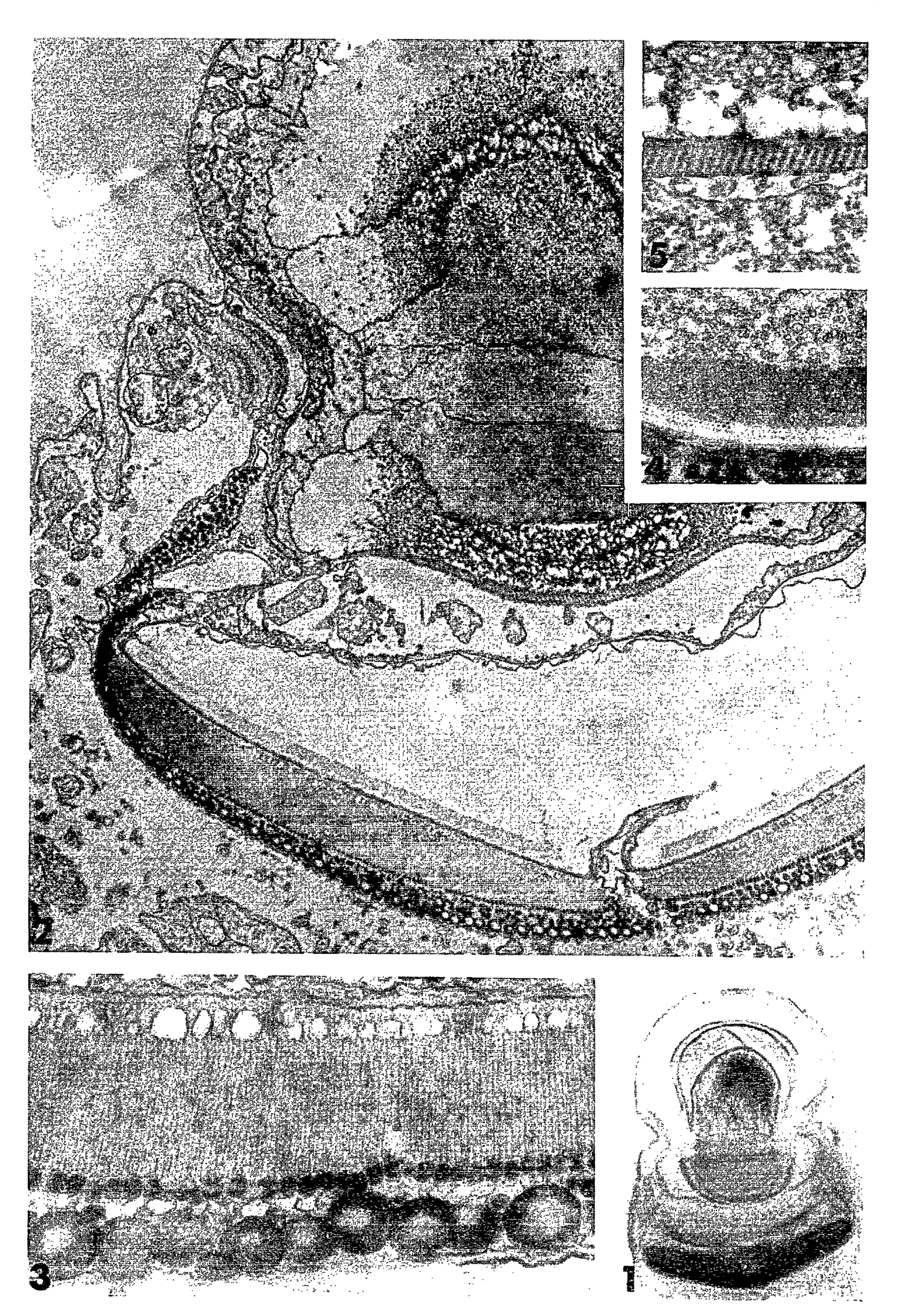
Fig. 1. — Vue optique d'un ocelle d'*Erythropsis pavillardi*.

Fig. 2. — Coupe longitudinale tangente de l'ocelle; la couche moyenne du corps choroïdien n'est pas intéressée par la section (G × 8 000).

Fig. 3. — Coupe transversale de la couche pigmentaire profonde (G × 21 250).

Fig. 4. — Arrangement paracristallin des fibrilles couchées sur le fond du deuxième saccule choroïdien (G × 19 000).

Fig. 5. — Couche pigmentaire scalariforme séparant le corps cristallinien du corps choroïdien. On remarque le premier saccule très réduit et la couche pigmentaire moyenne (core) (G × 19 000).


2
5
4
3
1



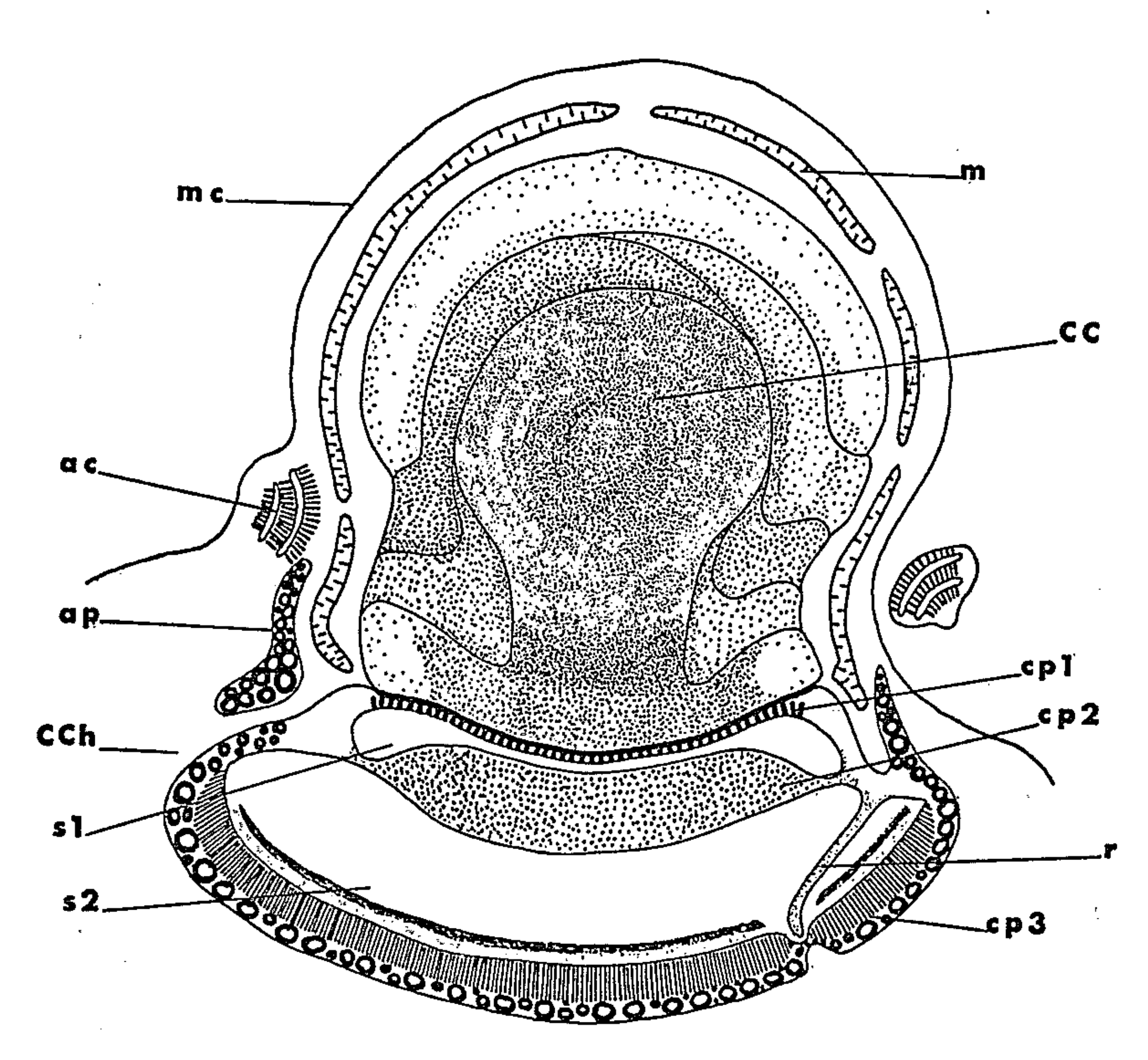
pellicule interne appartient en réalité au système cristallinien qu'elle enveloppe complètement. Sur le vivant, la cornée semble parfaitement transparente et homogène; les fixateurs osmiés l'opacifient considérablement et la microscopie électronique y révèle la présence de mitochondries de grande taille, aplaties, découpées en lobes par de profondes incisures et séparées du cristallin par un cytoplasme particulier ne contenant que des amas de granules. Dans la région équatoriale, elle se trouve renforcée par trois bandelettes concentriques qui forment un anneau ouvert du côté ventral; leurs extrémités saillent à la surface du corps en formant de petites papilles que Kofoid et Swezy ont décrit comme de minuscules pseudopodes mobiles. S'agit-il d'éléments contractiles réglant la convergence du cristallin en le comprimant? Toujours est-il que cet anneau provoque à son niveau une très nette constriction du cristallin qui, de ce fait, a la forme d'une ampoule.

A l'intérieur de son enveloppe, le cristallin est constitué de trois à cinq vésicules empilées qui se moulent intimement et lui donnent un aspect stratifié. Toutes ont la forme d'un ménisque convergent sauf la plus profonde qui est hémisphérique ou plus exactement claviforme. Ces vésicules contiennent une substance très réfringente et parfaitement transparente sur le vivant, mais dont nous n'avons pas réussi sur coupes, à obtenir de bonnes images. En microscopie électronique, aussi bien qu'en microscopie photonique, nous n'avons observé qu'un granulum qui ne traduit vraisemblablement pas leur structure réelle. Nous avons noté toutefois que le contenu de la vésicule la plus profonde est toujours plus dense et que, lors de la coupe, il crisse sous le rasoir comme a tendance à le faire la substance du cristallin des Vertébrés.

Nous interprétons le corps choroïdien comme formé de deux saccules superposés, homologues de ceux d'un stigma de Volvocales (Sager et Palade, 1957), enfermés dans une enveloppe commune et à la surface externe desquels se trouvent les éléments pigmentaires. La première couche pigmentaire qui siège immédiatement sous le cristallin est très mince (2 500 Å), de sorte qu'en microscopie photonique elle est représentée par une fine pellicule opaque dont il est difficile de préciser la teinte. En microscopie électronique, elle paraît scalariforme : elle se compose d'une série de lamelles parallèles (300 Å d'épaisseur), régulièrement espacées (400 Å), reliant l'enveloppe choroïdienne à la paroi du premier saccule et disposées perpendiculairement à ces deux membranes. Entre le premier saccule très aplati, virtuel dans la région axiale, et le deuxième, la seconde couche pigmentaire rouge brique occupe un espace lenticulaire (6 à 7 μ au centre); elle a déjà été entrevue par Kofoid et Swezy (« core » du mélanosome); le pigment s'y trouve sous forme de fins granules irrégulièrement disposés.

Le deuxième saccule est important. Il renferme une substance fluide contenant en suspension de minuscules vésicules qui s'agrègent lors de la

fixation. Sa paroi la plus profonde, hémisphérique, est tapissée intérieurement de deux couches : l'une relativement épaisse (3 800 Å) paraît stratifiée, l'autre (1500 Å) a un aspect paracristallin. En réalité toutes les deux sont faites d'éléments, tubules ou microfibrilles, parallèles à la paroi du saccule mais disposés perpendiculairement entre eux. Les tubules de la première (150 Å de diamètre) sont rangés en séries superposées



Représentation schématique d'une coupe d'ocelle d'*Erythropsis pavillardi*.
mc, membrane cellulaire; *m*, mitochondrie; *r*, repli choroïdien; *CC*, corps cristallinien son centre dense et ses ménisques; *ac*, anneau « constricteur »; *CCh*, corps choroïdien; *cp* 1, couche pigmentaire scalariforme; *cp* 2, couche pigmentaire moyenne = core; *cp* 3, couche pigmentaire externe comprenant la couche lamelleuse et la couche à globules caroténoïdes en relation du côté ventral avec l'anneau pigmentaire *ap*; *s* 1, *s* 2, les deux saccules du corps choroïdien.

(striation), les fibrilles de la seconde (200 Å de diamètre) sont disposées en quinconce (aspect paracristallin) et dans certains cas ont tendance à se grouper en faisceaux équidistants séparés par des espaces vides. A ce niveau la paroi du saccule qui ailleurs est une membrane délicate, subit un épaississement considérable et devient si opaque que nous n'y avons pas décelé de structure.

La dernière couche pigmentaire qui s'étend entre cette paroi sacculaire et l'enveloppe choroïdienne offre la structure la plus complexe et évoque étrangement une rétine de pluricellulaire. Elle est constituée successivement de l'intérieur vers l'extérieur de longues et hautes lamelles (2 à 2,5 μ de long) supportées perpendiculairement par la paroi du saccule,

puis d'une couche (0,8 μ) de gouttelettes caroténoïdes colorées en brun, les unes régulièrement disposées sur les bords de ces lames, les autres libres mêlées à des globules plus importants, au cortex fortement osmiophile (inclusions phospholipidiques ?). Les lamelles présentent elles-mêmes une infrastructure : elles paraissent striées très obliquement et des coupes tangentes mettent en évidence une fine membrane osmiophile, ondulée, logeant dans ses plis une substance beaucoup moins opaque.

Enfin un anneau pigmentaire incomplet, renfermant les mêmes inclusions, est en continuité avec la couche caroténoïde profonde au niveau d'une échancrure ventrale, mais en est indépendant sur tout le reste de son trajet. Cette formation annulaire, qui selon Kofoid et Swezy est douée d'un certain amiboïsme, pourrait en s'étalant protéger l'œil d'un éclairement trop fort.

Ces structures se trouvent interrompues selon un rayon de la cupule rétinienne. A ce niveau, la membrane enveloppante du corps choroïdien forme un profond repli qui s'insinue dans le dernier saccule à la façon du procès falciforme de l'œil des Poissons. Ce repli se transforme en une fente vers la périphérie, et à son intérieur existe un élément fibreux dont nous n'avons pu mettre en évidence l'origine, qui émerge de l'ocelle et se poursuit dans le cytoplasme en longeant le flan gauche du sillon ventral. Cette formation dont nous ignorons le rôle fait songer à une fibrille sensorielle.

En dépit de sa complexité, il nous semble qu'on puisse comparer l'ocelle d'*Erythropsis pavillardi* au stigma des Phytomonadines ou des Eugléniens, en émettant l'hypothèse que cristallin d'une part, corps choroïdien d'autre part représentent des plastes considérablement modifiés dont les disques sont à l'origine des vésicules que nous venons de décrire. Des observations en cours concernant le comportement de l'ocelle lors de la bipartition du Protiste paraissent confirmer cette hypothèse : cristallin et corps choroïdien se disjoignent avant de se diviser.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) G. Pouchet, *J. Anat. Physiol.*, 21, 1885, p. 28.

(2) C. A. Kofoid et O. Swezy, *Memoirs Univ. California*, 5, 1921, p. 1-562.

(*Sation Zoologique de Villefranche-sur-mer, Alpes-Maritimes* et *Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

ENTOMOLOGIE. — *Vers une définition du métabolisme de base chez les Insectes.* Note de MM. **Jean-Marie Legay** et **Jacques Coulon**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La notion de métabolisme de base est ancienne et commune chez les homéothermes; sa mesure constitue même un test clinique banal chez l'Homme. Chez les pœcilothermes et en particulier chez les Insectes, les études thermogénétiques sont si peu avancées que le problème n'a pratiquement pas été abordé. Seul Prat (1) parle de métabolisme basal à propos du régime d'économie chez la Blatte par opposition au régime d'activité; cette définition implicite ne nous paraît par suffisante. L'objet de cette Note est de proposer deux estimations convergentes et plus générales du métabolisme basal chez les Insectes.

Les études microcalorimétriques effectuées chez les Insectes, telles celles de Calvet et Prat (2), Coulon (3), Legay et Coulon (4), Roth (5) montrent à l'évidence une extrême élasticité thermogénétique : celle-ci semble pouvoir aller pour *Bombyx mori* de 1,46 à 3,50 cal/h/g (larve du 4e jour du 5e stade), pour *Acanthoscelides obsoletus* de 0,6 à 2,5 cal/h/g (mâle adulte de 6 jours), pour *Galleria melonella* de 9,56 à 22,13 cal/h/g (larve de 10 mg), pour l'Abeille adulte *Apis mellifica* de 60 à 600 cal/h/g, pour la Blatte *Periplaneta americana* de 0,6 à 5 cal/h/g (mâle adulte de 1 g); sans parler des périodes particulières telles que l'éclosion, la ponte, etc. où la thermogenèse paraît pouvoir varier dans un rapport de 1 à 100 pour un temps court. Ces observations rendent d'autant plus nécessaire la définition d'un métabolisme de base chez ces animaux; de nombreuses études nutritionnelles biochimiques, respirométriques, etc. gagneraient à s'y rapporter.

Les conditions de mesure du métabolisme qui, chez les homéothermes, comprennent la neutralité thermique, l'état de jeûne et le repos, sont assez difficiles à définir chez les Insectes. En ce qui concerne la température, le choix du préférendum thermique serait sans doute, par analogie, la solution la moins mauvaise; nous ne l'avons pas encore expérimentée, et avons fixé la température à 30°C pour des raisons de commodité technique. Quant au jeûne et au repos, nos connaissances demeurent encore très fragmentaires chez les Insectes. Cependant nous avons conduit sur les chenilles de *Bombyx mori* des études thermogénétiques dont les résultats permettent de faire avancer le problème. En effet :

1° en fonction du développement larvaire nous avons noté des cycles thermogénétiques présentant des maximums au cours des intermues et des minimums pendant les mues (moment de l'exuviation exclu);

2° en fonction du jeûne absolu, appliqué par exemple au 4e stade larvaire, nous avons noté une chute très rapide de la thermogenèse pendant les premières 24 h (38,4 % de la valeur initiale, soit 59,4 % de la chute

totale) puis de plus en plus lente ensuite; à l'occasion de recherches biochimiques parallèles, Baud ([6]) montre de la même façon qu'après 24 h de jeûne la plus grande partie du glycogène disponible est consommée.

Sans entrer dans le détail de ces expériences et de leurs résultats, nous soulignerons seulement :

1° que les minimums aux différentes mues sont du même ordre : de 2,2 à 2,6 cal/h/g;

2° que la valeur atteinte au bout de 24 h de jeûne est en moyenne de 2,12 cal/h/g, c'est-à-dire comparable aux valeurs précédentes.

Cette coïncidence n'est sans doute pas fortuite, si l'on veut bien considérer que la période de mue est une période de jeûne physiologique et de repos forcé, d'autre part que l'état d'un Ver à soie après 24 h d'inanition est encore celui d'un jeûne physiologique, les mécanismes métaboliques n'étant modifiés de façon sensible qu'après épuisement des réserves immédiatement mobilisables.

Nous proposons donc devant la convergence des résultats de considérer *le niveau métabolique pendant la mue ou après* 24 h *de jeûne comme étant*, en première approximation, *celui du métabolisme de base.*

Sans doute peut-on critiquer cette définition : dire que la mue est une période particulière de la vie de l'Insecte ou que 24 h de jeûne constituent un délai discutable. On peut répondre :

— que toute définition de référence comporte une part d'arbitraire, et qu'on doit attacher de l'importance à la simplicité, la précision et la généralité de la référence;

— que la période de mue n'est que l'aboutissement d'une longue période préparatoire qui recouvre toute la période d'alimentation facultative, et que choisir un minimum est moins arbitraire que de choisir un moment particulier, très vite modifié, d'une phase de croissance ou de décroissance;

— que le délai de jeûne convenable varie certainement selon les espèces, comme c'est d'ailleurs le cas chez les homéothermes; le délai de 24 h nous a paru le plus valable chez le Ver à soie, compte tenu de l'ensemble des connaissances physiologiques disponibles chez cette espèce.

En résumé, avec la définition que nous proposons, le métabolisme de base d'une chenille de *Bombyx mori* au 4e stade se situerait autour de 2,2 cal/h/g, c'est-à-dire une valeur proche de celle du Chien (2,08cal/h/g) ou du Lapin (2,50 cal/h/g). Ce n'est évidemment pas à ce niveau que se révèlent les distinctions fondamentales entre homéothermes et pœcilothermes.

(1) *Rev. Canad. Zool.*, 14, 1956, p. 360-398.
(2) *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.
(3) *Thèse de* 3e *cycle*, n° 144, Lyon, 1965.
(4) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1781.
(5) *Ann. Abeille*, I. N. R. A., 8, 1965, p. 5-77.
(6) *Comptes rendus (à paraître.)*

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale de la Faculté des Sciences de Lyon,*
43, *boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

BIOLOGIE. — *Action de la plante-hôte sur l'ovogenèse de l'adulte d'*Acrolepia, assectella *Zell.* (*Insecte Lépidoptère*). Note (*) de Mlle **Lisette Cadeilhan**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Chez *Acrolepia assectella*, la Teigne du poireau, la présence de la plante-hôte stimule l'émission des œufs [1]. L'étude de l'action de la présence de la plante-hôte sur le développement imaginal des ovaires d'*Acrolepia assectella* a permis de préciser cette action stimulatrice.

L'examen a porté, les 2e et 5e jours après l'éclosion, sur les ovaires de trois séries de femelles dans les conditions suivantes : présence continue de poireaux, présence de poireaux un jour sur trois, absence de poireaux.

Les expériences ainsi que l'élevage ont été réalisés dans les conditions déjà indiquées [1]. Pour chaque femelle, nous avons compté séparément les ovocytes en cours de vitellogenèse, les ovocytes totalement différenciés (chorionés), les œufs pondus. Nous n'avons pas tenu compte du nombre d'ovogonies dans le germarium, les erreurs de numération étant trop considérables. Nous entendons par cellules reproductrices formées toutes celles ayant dépassé le stade ovogonie.

Résultats. — Dès l'éclosion, les ovaires d'*Acrolepia assectella* contiennent un nombre important d'ovocytes; cependant, le 2e jour, des différences apparaissent dans l'état des ovarioles entre les trois séries de femelles. Les résultats correspondent aux moyennes par femelle.

1. *Femelles disséquées le 2e jour après l'éclosion :*

	Poireaux.		Sans poireau.
	2 jours.	1 jour (1er).	
Nombre de femelles	20	20	19
Nombre moyen d'œufs pondus et d'ovocytes	304,40	292,40	274,06
Nombre moyen d'ovocytes totalement différenciés (chorionés) et d'œufs pondus	157,65	145,30	127,31

2. *Femelles disséquées le 5e jour après l'émergence :*

	Poireaux		Sans poireau.
	tous les jours.	un jour sur trois (1er-4e).	
Nombre de femelles	17	17	10
Nombre moyen de cellules reproductrices formées	319,45	304,11	281,50
Œufs pondus	108,58	37,88	0
Ovocytes totalement différenciés	95,35	139,52	150,10
Ovocytes totalement différenciés ou œufs pondus	203,93	177,40	150,10
Ovocytes en cours de vitellogenèse (C)	115,52	126,70	131,40

3. *Évolution de l'ovogenèse entre les 2e et 5e jours en fonction de la présence de la plante-h"te :*

	Poireaux tous les jours.	Poireaux un jour sur trois (1er-4e).	Sans poireau.
Nombre moyen d'ovocytes en vitellogenèse le 2e jour (A) (*)	146,75	146,75	146,75
Ovocytes totalement différenciés ou œufs pondus depuis le 2e jour (B)	46,28	32,10	24,79
$\frac{B}{A}$ (*fig.*)	0,31	0,21	0,16
(D) ovocytes du 2e jour toujours en vitellogenèse le 5e (A — B)	100,47	114,65	121,96
Ovocytes formés depuis le 2e jour (C — D)	15,05	12,05	8,44

(*) N'ayant constaté aucune différence entre les cas extrêmes, nous avons utilisé la valeur moyenne des trois lots.

4. *Comparaison de l'état des ovarioles le 5e jour et de l'effectif de ponte moyen au cours de la vie des adultes :*

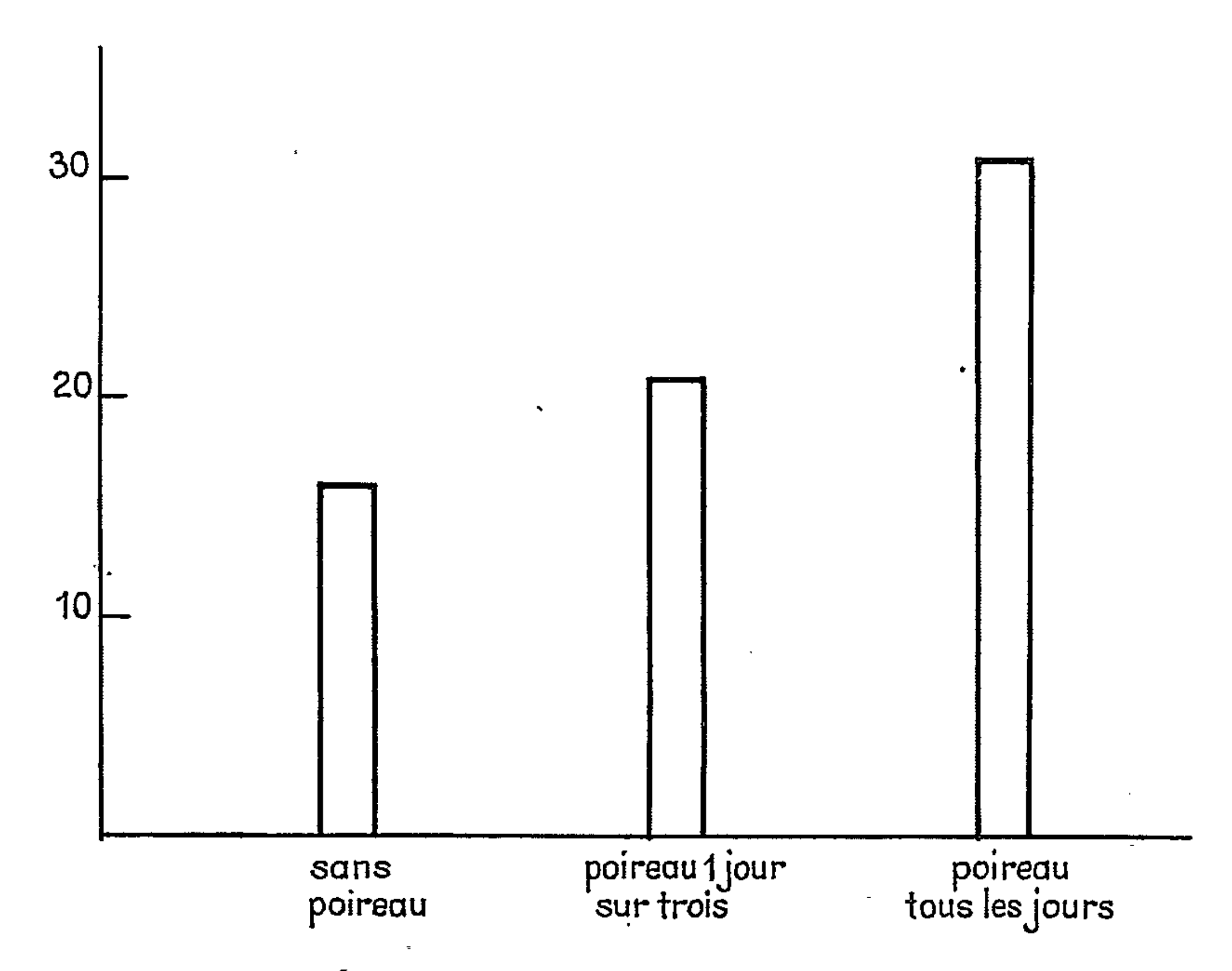
	Poireaux tous les jours.	Poireaux un jour sur trois.
Effectif moyen de cellules reproductrices formées	319,45	304,11
Effectif de ponte totale	214,05	88,95
Pourcentage d'ovocytes ayant évolué jusqu'à la ponte (%)	73	29
Effectif de ponte après le 5e jour	82	45
Ovocytes totalement différenciés le 5e jour	95,35	139,52
Pourcentage d'œufs pondus après le 5e jour et qui étaient totalement différenciés à cette date (%)	85	32

Une stimulation continue par la plante-hôte provoque l'évolution d'un plus grand nombre d'ovocytes, ce qui se traduit par une augmentation significative ($t = 2{,}94$) du nombre des gamètes totalement différenciés lors de l'observation le 2e jour.

L'examen effectué le 5e jour permet de constater que les différences s'accusent, l'augmentation du nombre de gamètes totalement différenciés (ovocytes chorionés et œufs pondus) n'est que de 150 en l'absence de stimulant, contre 177 avec stimulation un jour sur trois, et 204 avec une présence continue du stimulant ($t = 2{,}21$ et $4{,}43$). Les fractions des nombres d'ovocytes en vitellogenèse le 2e jour ayant achevé leur différenciation le 5e jour sont ainsi respectivement de 16, 21 et 31 %, ce qui indique une vitellogenèse deux fois plus rapide en présence de stimulant.

Le nombre d'ovocytes présent le 2e jour est légèrement inférieur à celui du 5e jour. Aussi, bien que dès leur émergence les femelles contiennent

un nombre considérable d'ovocytes, quelques nouveaux ovocytes se forment au cours de leur vie imaginale. Il semble cependant que la formation de ces nouveaux ovocytes soit plus réduite en l'absence de stimulation. De toutes façons, le nombre d'ovocytes nouvellement formés au cours de ces trois jours ne représente au maximum que 10 % de l'effectif observé le 2e jour. Comme, par ailleurs, même en présence constante de plante-hôte, les femelles ne pondent jamais autant d'œufs qu'il y a d'ovocytes observés, ceci laisse supposer que l'alimentation de l'adulte est, soit insuffisante ou de faible influence et que c'est en fonction de l'importance



Évolution de la fraction d'ovocytes
achevant leur différenciation entre le 2e et le 5e jour (B/A).

des réserves que l'utilisation des ovogonies sera plus ou moins poussée. Cependant, le pourcentage d'ovocytes formés le 5e jour et capables d'évoluer jusqu'à la ponte augmente considérablement en présence continue du stimulant (73 % contre 29 % en l'absence du stimulant). De même, le pourcentage d'ovocytes totalement différenciés le 5e jour et susceptibles d'être émis diffère considérablement selon la présence ou l'absence de stimulant (85 et 32 %). La diminution des pourcentages, en l'absence du stimulant, est identique dans les deux cas, ce qui laisse supposer que l'action de la plante-hôte a la même importance sur la vitellogenèse et sur l'émission.

Ainsi, le contrôle de l'émission des œufs dont Engelmann [2] a montré qu'il était effectué par voie nerveuse, et le contrôle de la vitellogenèse

dont Highnam (3) et Karlinsky (4) ont montré qu'il était opéré par voie endocrine auraient des influences identiques quand l'information sensorielle significative est commune.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) L. Cadeilhan, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1106.
(2) F. Engelmann, *Nature*, 202, 1964, p. 724-725.
(3) K. C. Highnan, 2e *Symposium de la Société Royale d'Entomologie*, Londres, 1964, p. 26-38.
(4) Karlinsky, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 191.

(*Laboratoire de Biologie animale,*
Collège Scientifique Universitaire, Tours, Indre-et-Loire.)

BIOCHIMIE APPLIQUÉE. — *Sur la présence dans le vin de tyrosol, de tryptophol, d'alcool phényléthylique et de γ-butyrolactone, produits secondaires de la fermentation alcoolique.* Note (*) de MM. **Pascal Ribéreau-Gayon** et **Jean-Claude Sapis**, présentée par M. André-Romain Prévot.

Le vin contient de 15 à 45 mg/l de tyrosol, de 0 à 0,8 mg/l de tryptophol de 10 à 75 mg/l d'alcool phényléthylique et de 0 à 5 mg/l de γ-butyrolactone. Ces trois alcools et cette lactone sont formés par la levure, au cours de la fermentation alcoolique, aux dépens des acides aminés correspondants.

Dans une Note précédente ([1]), l'un de nous a décrit l'identification, par chromatographie sur papier, des acides-phénols présents dans les pellicules de raisin et dans le vin; il a constaté d'autre part la présence sur les chromatogrammes d'un corps à fonction phénol inconnu, présent dans le vin mais absent dans les pellicules de raisins.

Après avoir confirmé les résultats précédemment obtenus, nous avons montré que cette substance ne possède pas de fonction acide. E. Peynaud ([2]) a pu ainsi émettre l'hypothèse que ce corps inconnu, provenant de la fermentation alcoolique, pourrait être le tyrosol (ou alcool *p*-hydroxy-phényléthylique) dont la formation par la levure, à partir de la tyrosine, avait été démontrée par Ehrlich en 1911 ([3]).

Nous avons préparé du tyrosol, par voie biologique, en faisant fermenter un milieu synthétique contenant de la tyrosine comme seule source d'azote. Il a ainsi été possible de démontrer, par chromatographie sur papier avec les méthodes décrites par ailleurs ([1]), que le corps inconnu est effectivement du tyrosol. La présence de cet alcool dans le vin avait été pressentie ([4]), comme conséquence des travaux d'Ehrlich, mais n'avait jamais été démontrée; il a été trouvé dans la bière ([5]), mais il est absent dans le cidre ([6]).

Des estimations semi-quantitatives du tyrosol contenu dans le vin (10 vins rouges et 9 vins blancs) ont été effectuées par chromatographie, après extraction de 500 cm^3 de vin par cinq fois 200 cm^3 d'éther et concentration du solvant jusqu'à 2 cm^3.

Le vin rouge contient, en moyenne, plus de tyrosol (20 à 45 mg/l) que le vin blanc (15 à 25 mg/l), mais cette différence est moins sensible que pour les autres composés phénoliques (acides-phénols, flavonols, anthocyanes, tanins) qui proviennent des pellicules des raisins et par conséquent sont beaucoup plus abondants dans les vins rouges que dans les vins blancs ([7]).

L'identification du tyrosol nous a incités à orienter nos recherches sur le tryptophol (ou alcool indoléthylique), également étudié par Ehrlich, formé au cours de la fermentation à partir du tryptophane.

L'identification de ce corps a été effectuée, après extraction du vin par l'éther, à l'aide de la chromatographie sur papier, par comparaison avec un produit de référence (Light), en utilisant comme solvant le toluène-acétique [1] ou le butanol-acétique; la révélation a été faite à l'aide du *p*-diméthylaminobenzaldéhyde (réactif d'Ehrlich) et de la vanilline. L'utilisation de ces réactifs a montré la présence dans le vin d'autres corps actuellement non identifiés.

Le vin blanc contient rarement du tryptophol, cependant nous l'avons mis en évidence dans un cas avec certitude (0,2 mg/l); dans le vin rouge les doses sont toujours faibles (0 à 0,8 mg/l) et les résultats indiquent une disparition de ce corps au cours du vieillissement. Par conséquent, il ne nous paraît pas possible de dire que le tryptophol est caractéristique des vins rouges comme le pensaient Denigès, Chelle et Labat [8].

Après avoir déterminé le tyrosol et le tryptophol, il était indiqué de compléter ces résultats par le dosage de l'alcool phényléthylique, formé au cours de la fermentation à partir de la phénylalanine, et de la γ-butyrolactone qui proviendrait de l'acide glutamique. Ces deux corps ont été identifiés dans les vins américains par Webb et Kepner [9] et retrouvés dans les vins de Bordeaux par Webb, Ribéreau-Gayon et Boidron [10]; cependant on ne disposait d'aucune indication sur leur taux.

Pour le dosage nous avons utilisé les techniques de chromatographie en phase gazeuse décrites par Boidron [11], après extraction du vin par le pentane.

Les résultats indiquent des concentrations du même ordre dans les vins blancs (4 échantillons) et dans les vins rouges (5 échantillons) : 0 à 5 mg/l pour la γ-butyrolactone et 10 à 75 mg/l (exceptionnellement moins) pour l'alcool phényléthylique.

Par leurs concentrations relativement élevées, le tyrosol et l'alcool phényléthylique, qui possèdent des odeurs caractéristiques, doivent pouvoir participer à l'arôme du vin.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) P. Ribéreau-Gayon, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4108.
(2) E. Peynaud, Communication personnelle.
(3) F. Ehrlich, cité par Genevois (4).
(4) L. Genevois, *Industr. agr. alim.*, 69, 1952, p. 27.
(5) W. D. Mac Farlane, K. D. Thompson et R. H. Garrat, *Proc. Amer. Soc. Brew. Chem.*, 1963, p. 98.
(6) A. Pollard, Communication personnelle.
(7) P. Ribéreau-Gayon, *Les composés phénoliques du raisin et du vin*, Institut national de la Recherche agronomique, Paris, 1964.
(8) G. Denigès, L. Chelle et A. Labat, *Précis de Chimie analytique*, II, Éditions Médicales Norbert Maloine, Paris, 1931.
(9) A. D. Webb et R. E. Kepner, *Amer. J. Enol.*, 13, 1962, p. 1.
(10) A. D. Webb, P. Ribéreau-Gayon et J. N. Boidron, *C. R. Acad. agric.*, 49, 1963, p. 115.
(11) J. N. Boidron, *Thèse Doctorat 3e cycle*, Bordeaux, 1965.

(*Institut d'Œnologie, Université de Bordeaux et Institut National de la Recherche agronomique, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

MICROBIOLOGIE. — *Étude du lipopolysaccharide d'une entérobactérie* (Proteus P 18). Note (*) de M[lles] **Mireille Berst** et **Annie Cheminat** transmise par M. Charles Gernez-Rieux.

Nous rapportons ici les résultats de l'étude d'une fraction isolée par ultracentrifugation du complexe lipopolysaccharidique d'une entérobactérie (*Proteus* P 18). La chromatographie en phase gazeuse nous a permis d'identifier : le glucose α et β, un heptose, du galactose, des traces de ribose; la chromatographie sur papier met en évidence la présence de glucosamine, de galactosamine et d'un acide uronique.

Dans un travail antérieur nous avons comparé par spectroscopie infrarouge différentes méthodes d'extraction et de purification de l'antigène somatique de *Proteus* P 18 [1].

L'interprétation des spectres infrarouges de l'antigène purifié montre la présence d'une partie lipidique et d'une partie polysaccharidique. Le spectre de cette partie polysaccharidique indique la présence d'acides uroniques et de sucres aminés.

Les diagrammes obtenus par ultracentrifugation analytique nous révèlent la présence d'au moins quatre pics (90 S, 21 S, 9 S, 2,3 S).

Dans ce travail, nous nous intéressons essentiellement à la fraction lourde F 1 ($S_{20} = 90$), isolée par ultracentrifugation préparative. Celle-ci se présente sous forme d'un pic assez large, ce qui indique une certaine polydispersité.

Des essais biologiques (toxicité, effet pyrogène, test dermique) et immunologiques (antigénicité, diffusion dans l'agar d'après la technique d'Ouchterlony) montrent que cette fraction a les mêmes propriétés que l'antigène total.

1. Étude physique de la fraction F 1. — Le spectre infrarouge de ce composé est analogue à celui de l'antigène brut, seule l'intensité des bandes varie.

La présence de très faibles quantités d'acides nucléiques a été décelée par spectroscopie ultraviolette (1,7 %) et par la méthode de Schmidt et Thannhauser (1,87 %).

L'étude par diffusion de lumière donne des résultats assez divergents d'une expérience à l'autre, ce qui tendrait à prouver que ce composé forme des agrégats de masse moléculaire de plusieurs millions (environ 20 à $40 \cdot 10^6$).

Le complexe lipopolysaccharidique (en solution dans l'acétate de sodium 0,1 M à pH 7) a une faible viscosité et semble se présenter sous la forme d'amas compacts (viscosité intrinsèque : 42 cm^3/g). Ces amas tendraient encore à s'agréger, ce qui est confirmé par la microscopie électronique.

L'étude des masses moléculaires montre la polydispersité de F 1 déjà observée par ultracentrifugation analytique.

2. Composition chimique. — *Dosages.* — La fraction lourde F 1 qui représente 75 % de l'antigène total a une composition chimique analogue à celui-ci.

Le tableau suivant résume la composition de l'antigène brut et de la fraction F 1.

Composition chimique de l'antigène brut et de la fraction 90 S.

Dosages.	Antigène total %.	Fraction 90 S %.
N	3,7	3,4
P	0,97-1,05	1,1
Lipides totaux	32	40
Protéines ([a])	1,75	1,25
Acides nucléiques ([b])	1,85	1,87
Oses totaux ([c])	43	39

([a]) Méthode de Lowry ([4]) avec le réactif de Folin Ciocalteu.
([b]) Méthode de Schmidt et Thannhauser ([7]).
([c]) Dosage à l'orcinol selon Montreuil ([5]).

3. Hydrolyse et chromatographie. — Après hydrolyse ménagée, nous avons séparé la fraction lipidique de la fraction polysaccharidique.

Après une hydrolyse plus complète du polysaccharide, nous avons pu identifier différents sucres par deux méthodes chromatographiques.

a. La chromatographie sur papier Watman n° 1, dans plusieurs systèmes de solvants, nous a permis de déceler la présence de glucose et d'un heptose par révélation au glucostat et au phtalate d'aniline. Nous avons trouvé de la glucosamine et de la galactosamine, par dégradation à la ninhydrine selon Stoffyn et Jeanloz ([3]) de ces hexosamines en pentose correspondant. Finalement nous avons pu révéler un acide uronique par l'acide thiobarbiturique [([2]), ([10])] qui, d'après Nesbitt ([6]), serait un acide 3-désoxy-octulosonique.

b. Les récents progrès dans le domaine de la chromatographie en phase gazeuse des sucres nous ont permis d'appliquer cette technique à l'analyse de l'hydrolysat de la fraction polysaccharidique. Nous avons utilisé deux méthodes d'hydrolyse, l'une par traitement à H_2SO_4, N pendant 2 h et l'autre par traitement au méthanol-chlorhydrique 0,5 N pendant 24 h. Dans le premier cas, les produits sont directement traités après neutralisation par de la pyridine anhydre en présence d'hexaméthyldisilazane et de triméthylchlorosilane ([8]). Dans le second cas, il faut d'abord évaporer le méthanol-chlorhydrique ([9]). La réaction de formation des éthers est très rapide et donne les éthers volatils T.M.S. (triméthylsilyl) des sucres. Il faut noter que la première méthode est préférable, car elle conduit à un seul dérivé pour chaque sucre. La deuxième méthode qui donne plusieurs dérivés, sera surtout utilisée pour compléter et confirmer les résultats de la première.

Nous avons utilisé un chromatographe à détection par ionisation de flamme. La séparation se fait sur colonne QF-1 à 10 % (silicone fluoré).

Jusqu'ici, nous avons pu mettre en évidence dans le produit hydrolysé par H_2SO_4 12 pics et dans celui hydrolysé par le méthanolchlorhydrique 14 pics.

Parmi ces pics, nous avons pu identifier avec certitude une quantité importante de glucose α et β, un heptose qui se comporte comme un glucoheptose, du galactose en faible proportion et des traces de ribose qui doivent provenir de l'hydrolyse des acides nucléiques. Deux autres pics se comportent comme ceux de la glucosamine et de la galactosamine, mais n'ont pas encore été identifiés définitivement. Une étude plus poussée sur des colonnes polaires et apolaires est en cours. Nous pensons également obtenir des résultats quantitatifs.

Nous avons, en outre, entrepris l'étude des fractions légères (21 S, 9 S, 2,3 S) en vue d'une comparaison avec le composé F_1 (90 S).

(*) Séance du 21 juin 1965.

(1) M. Berst, M. Brini, P. T. Jossang, J. Krembel et R. Minck, *Ann. Inst. Pasteur*, 106, 1964, p. 249-254.

(2) E. C. Heath et M. A. Ghalambor, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 10, 1963, p. 340.

(3) P. J. Stoffyn et R. W. Jeanloz, *Arch. Biochem. Biophys.*, 52, 1954, p. 373.

(4) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough et A. L. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 255.

(5) J. Montreuil et N. Scheppler, *Bull. Soc. chim. biol.*, 41, 1959, p. 13.

(6) J. A. Nesbitt et W. J. Lennarz, *J. Bacteriology*, 89, 1965, p. 1020.

(7) G. Schmidt et S. J. Thannhauser, *J. Biochem.*, 161, 1945, p. 83.

(8) C. C. Sweeley, R. Bentley, M. Makita et W. W. Wells, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2497.

(9) C. S. Sweeley et B. Walker, *Anal. chem.*, 36, 1964, p. 1461.

(10) L. Warren, *Nature*, 186, 1960, p. 237.

(Institut d'Hygiène et de Bactériologie de la Faculté de Médecine, 3, rue Koeberlé, Strasbourg et *Laboratoire de Recherches organiques appliquées, Institut de Chimie, Strasbourg, Bas-Rhin.)*

VIROLOGIE. — *Multiplication d'un Arbovirus*, Sindbis, *dans le corps d'un « vecteur » expérimental, le Moustique* Aëdes ægypti (*L.*). Note (*) de M. **Guy Echalier**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

L'Arbovirus *Sindbis* se multiplie activement dans le corps du Moustique *Aëdes ægypti* (L.), après inoculation intra-thoracique. En 48 h, la teneur globale d'un individu atteint une valeur maximale de quelques millions de U. F. P. Le titre va ensuite baisser progressivement, pour s'équilibrer, au-delà de la deuxième semaine, autour de 6.10^4 U. F. P.

L'une des caractéristiques essentielles des Arbovirus, celle-là même, au reste, qui marque les limites de ce groupe par ailleurs assez hétérogène, consiste dans le fait qu'ils se multiplient non seulement dans les cellules de l'hôte Vertébré, mais également dans le corps de l'Arthropode qui les transmet. Il y a longtemps que cette multiplication virale a pu être démontrée chez un Moustique « vecteur » ([1]) et un assez grand nombre de travaux a été consacré à cette question; il faut citer notamment les études détaillées de Lamotte ([2]) et de Thomas ([3]).

Il nous a paru intéressant de reprendre ce problème, en utilisant parallèlement la technique virologique de titrage par « plages » sur fibroblastes de Poulet et certains procédés modernes d'investigation cytologique : détection des « virions » au microscope électronique et leur caractérisation *in situ* par immunofluorescence. Ce premier travail ne vise qu'à l'établissement de la courbe générale de multiplication d'un Arbovirus dans le corps d'un Moustique. Le virus *Sindbis*, isolé en Égypte par Taylor ([4]), à partir de Moustiques du genre *Culex*, et qui est probablement un virus d'Oiseaux, constitue un matériel de laboratoire fort utilisé, en raison notamment de son caractère peu pathogène pour l'Homme. Notre choix s'est porté, comme « vecteur » expérimental, sur le Moustique *Aëdes*.

Protocole expérimental. — *a. Souches utilisées.* — Le virus provient de la souche originale *Sindbis* Ar 339 de Taylor. Fourni par l'American Type Culture Collection, il est entretenu au laboratoire par inoculation intracérébrale de souriceaux nouveaux-nés et sur cultures de fibroblastes de Poulet.

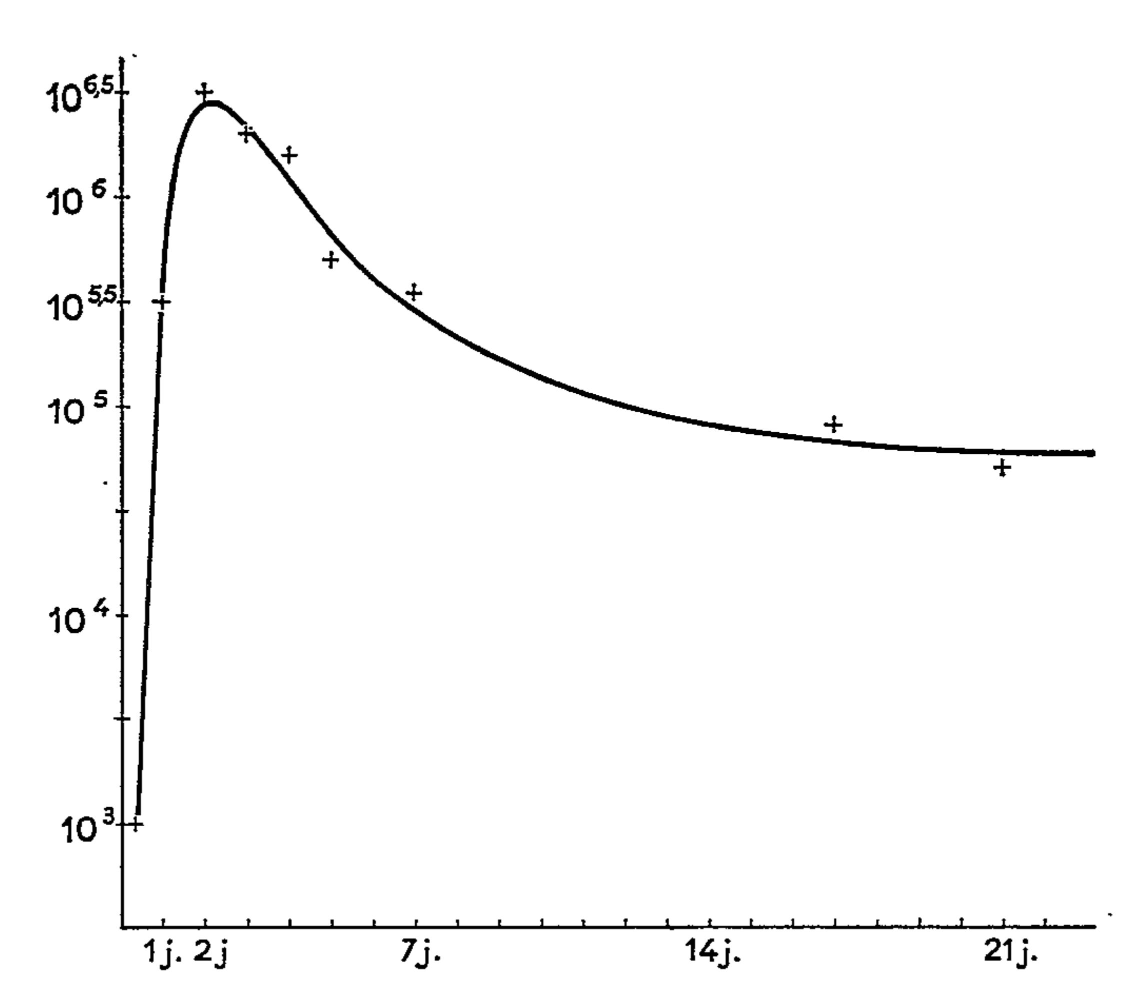
Les *Aëdes ægypti* (L.) appartiennent à une souche de laboratoire (« Savanna »). Les sujets retenus pour l'expérimentation ont toujours été des imagos femelles. Élevés à 26°C et âgés de moins d'une semaine, ils ont été gorgés de sang de Cobaye dans les 48 h précédant l'injection.

b. Inoculation des Moustiques. — Pour éviter les aléas de l'absorption intestinale, la suspension virale est directement injectée dans la musculature

du thorax. Le dispositif de microinjection est celui mis au point, pour la Drosophile, par L'Héritier et son groupe ([5]).

c. Titrage du virus. — Après un temps d'incubation déterminé, les Moustiques sont broyés individuellement dans des microbroyeurs coniques en verre « pyrex », en présence de 1 ml d'une solution saline tamponnée (pH 7) et additionnée de 10 % de sérum de veau. On centrifuge pour se débarrasser des débris et le liquide surnageant est conservé quelques jours à + 4°C, jusqu'au moment du titrage.

— La méthode de titrage est celle des « plages » sur fibroblastes d'embryons de Poulet, imaginée par Dulbecco ([6]) et modifiée par



Multiplication du virus *Sindbis* chez le Moustique *Aëdes*.
(Titres exprimés en U. F. P.)

Porterfield ([7]). Les suspensions virales ont été, pour permettre l'adsorption, laissées au contact des tapis cellulaires pendant 1 h à 37°C. A cette même température, les « plages » de destruction cellulaire, provoquées par *Sindbis*, deviennent visibles en moins de 48 h. On sait que le dénombrement de ces « plages » permet d'apprécier le titre d'une suspension virale en unités infectieuses (ou U. F. P., pour « unités formatrices de plages »).

Résultats expérimentaux. — L'allure générale de la courbe de multiplication du virus *Sindbis* chez le Moustique *Aëdes*, dans le cas d'inoculation d'une dose moyenne, c'est-à-dire de l'ordre de 10^3 U. F. P., est la suivante (*fig.*) :

Un broyage des sujets, au cours des premières heures qui suivent l'inoculation, permet de retrouver un nombre de particules infectieuses sensiblement égal à la dose injectée.

La première élévation du titre en unités infectieuses se manifeste vers la 9e heure. Vient ensuite une période de multiplication virale active : on atteint approximativement 3.10^5 U. F. P. en 24 h, puis, suivant les individus, de 1,5 à 4.10^6 U. F. P. après 48 h. Ceci correspond à un maximum.

Une baisse assez rapide du titre va, en effet, s'amorcer : vers la fin de la première semaine, le nombre d'U. F. P. contenues dans le corps d'un Moustique est déjà retombé à $3{,}5.10^5$. Au bout de la deuxième semaine, on atteint une sorte de « plateau », qui se situe aux alentours de 6.10^4 U. F. P. Cette valeur va dès lors se maintenir et nous avons pu l'observer encore au-delà de la 6e semaine.

Ce « plateau » résulte vraisemblablement d'une sorte d'équilibre entre la formation et la destruction, ou l'élimination, des particules infectieuses.

Il est intéressant de remarquer qu'un semblable état d'équilibre intervient, sensiblement au même taux et après un délai de même ordre, chez des Moustiques massivement infectés au départ (dose initiale $\geq 10^6$ U. F. P.). De même, les valeurs maximales atteintes à la 48e heure ne sont pas modifiées et seules se trouvent masquées, dans ces conditions, les premières heures de la multiplication.

Enfin, il semblerait qu'il existe une valeur liminaire de l'inoculum. Chez des sujets qui avaient reçu moins de 50 U. F. P., le virus n'a pu être retrouvé pendant les premiers jours et son titre n'a jamais réussi à atteindre la valeur du « plateau ».

Quelques rares survivants, appartenant à cette dernière série, ont permis de constater qu'après 100 jours, *Aëdes* reste encore contaminé par *Sindbis*.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) N. C. Davis, M. Frobisher et W. Lloyd, *J. Exp. Med.*, 58, 1933, p. 211-226.
(2) L. C. Lamotte, *Amer. J. Hyg.*, 72, 1960, p. 73-87.
(3) L. A. Thomas, *Amer. J. Hyg.*, 78, 1963, p. 150-165.
(4) R. M. Taylor, H. S. Hurlbut, T. H. Work, J. R. Kingston, T. E. Frothingham, *Amer. J. Trop. Med. Hyg.*, 4, 1955, p. 844-862.
(5) P. L'Héritier, *D. I. S.*, 26, 1952, p. 131.
(6) R. Dulbecco, *U. S. Nat. Acad. Sc.*, 38, 1952, p. 747.
(7) J. S. Porterfield, *Bull. W. H. O.*, 22, 1960, p. 373.

(Laboratoire de Biologie animale VI, C. P. E. M., Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.)

VIROLOGIE. — *Relation entre la fièvre et la survie des lapins infectés avec le virus vaccinal* [1]. Note (*) de MM. **André Kirn**, **Alfred Dammron**, Mlle **Jacqueline Braunwald** et M. **Robert Wurtz**, transmise par M. Charles Gernez-Rieux.

L'inoculation intratrachéale au lapin de virus vaccinal (souche WR) provoque l'apparition d'une infection pulmonaire accompagnée de fièvre. Par administration répétée de « pyramidon » on peut maintenir la plupart des animaux en apyrexie totale. Dans ces conditions, la mortalité est 2,7 fois plus élevée que dans le groupe témoin.

Il existe une relation étroite entre la fièvre et le développement du virus vaccinal *in vivo*.

La fièvre est un symptôme qui apparaît dans la majorité des infections virales. A. et M. Lwoff ont émis l'hypothèse que l'hyperthermie peut jouer un rôle dans l'évolution de l'infection à virus en limitant le développement des virions [2]. En effet, en cultures cellulaires, le développement de certaines souches appartenant à diverses espèces virales (poliomyélite, vaccine, encéphalomyélocardite, fièvre aphteuse, encéphalite japonaise B, polyome, grippe) est inhibé soit en partie, soit totalement à des températures de l'ordre de 39°C.

Dans le présent travail, nous avons cherché à voir si la fièvre influençait l'évolution de l'infection et le sort de l'animal infecté.

L'inoculation intratrachéale de virus vaccinal (WR mouse neurotropic) provoque chez le Lapin une infection pulmonaire dont l'évolution dépend, en premier lieu, de la virulence de la souche et du nombre de particules injectées [3]. Après une période d'incubation silencieuse de 2 à 4 jours, les animaux présentent des signes cliniques de pneumonie accompagnés d'une réaction hyperthermique à 41,5 voire 42°C (*fig.*). En ce qui concerne la souche sauvage WR 37°C, avec des doses de virus de l'ordre de 1.10^5 particules, il nous est apparu que l'évolution de la maladie est en rapport avec la durée et l'intensité de la réaction fébrile; alors que la plupart des lapins hyperthermiques guérit, ceux qui ne présentent qu'une faible élévation de température succombent, en général, vers le 5e ou le 6e jour.

L'injection de « pyramidon » chez l'animal hyperthermique provoque très rapidement une chute de la fièvre et la température reste normale durant 3 à 5 h. Nous avons pu maintenir des animaux infectés en apyrexie totale en leur injectant, par voie sous-cutanée, 0,05 à 0,1 g de « pyramidon » 4 à 5 fois par 24 h durant 3 à 4 jours.

L'étude du tableau I qui rapporte les résultats d'une première série d'expériences portant sur 62 lapins, montre :

1° que tous les lapins apyrétiques meurent;

2° que les lapins traités par le « pyramidon », qui malgré le traitement ont présenté une réaction fébrile, survivent;

3° que 81 % des lapins traités par le pyramidon sont morts alors que chez les témoins 30 % seulement ont succombé.

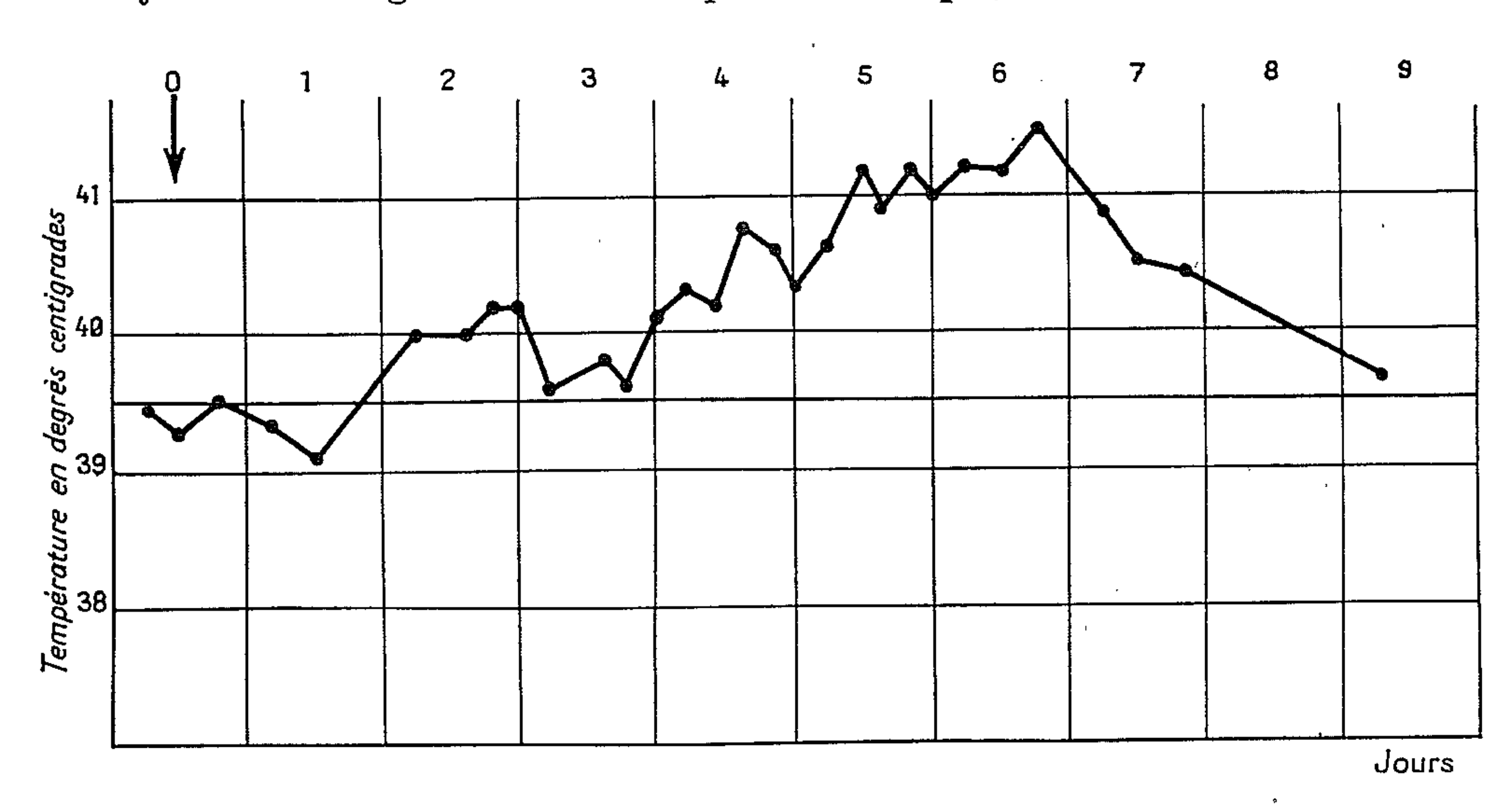
TABLEAU I.

Mortalité des lapins ayant été inoculés par voie trachéale avec 5.10^4 *particules de virus vaccinal souche* WR 37° C.

	Mortalité.	
	Lot « pyramidon » (*).	Lot « témoin » (**).
Lapins hyperthermiques..........	0/ 6	6/27 (22 %)
» apyrétiques...............	26/26 (100 %)	3/ 3
Total..................	26/32 (81 %)	9/30 (30 %)

(*) Des lapins albinos de 1500 à 2 000 g ont reçu entre 0,3 et 0,5 g d'amidopyrine réparti en cinq injections sous-cutanées par 24 h durant 4 jours consécutifs.
(**) Le lot témoin a reçu un même volume de sérum glucosé.

Au cours d'une autre expérience, les lapins ont été sacrifiés entre le 4ᵉ et le 7ᵉ jour. Du point de vue macroscopique, les poumons présentent des foyers de congestion et d'hépatisation qui, chez les témoins, sont



Évolution de la température rectale chez un lapin inoculé par voie intratrachéale avec 5.10^4 particules de virus vaccinal (souche WR 37°). L'inoculation a lieu au jour 0.

limités et n'ont aucune tendance à la diffusion. Chez les lapins traités au « pyramidon », au contraire, les lésions sont diffuses et atteignent le plus souvent la totalité des deux poumons.

Les examens virologiques pratiqués sur le broyat des poumons ont montré que chez 80 % des lapins apyrétiques traités au « pyramidon » les titres en virus infectieux qui oscillent entre 1,1 et 9.10^7 sont environ 100 fois supérieurs à ceux observés chez les témoins.

Malgré les doses élevées de « pyramidon » administrées, on peut exclure une action directe « toxique » de la drogue.

In vitro : l'adjonction de 0,1 % de « pyramidon » à une suspension de cellules KB infectées, ne modifie pas la courbe de croissance du virus.

In vivo : Les lapins inoculés avec une dose 100 fois supérieure de virus vaccinal « froid » (WR 25°) ne présentent aucune mortalité après l'administration de 0,5 g de « pyramidon » par 24 h durant 6 jours consécutifs (dose totale : 3,3 g).

Ces résultats qui seront discutés en détail par la suite, montrent qu'il existe une relation étroite entre la réaction thermique et l'évolution de la pneumonie vaccinale chez le Lapin. Si la fièvre à elle seule peut être rendue responsable d'une inhibition du développement des virions *in vivo*, il ne faut cependant pas perdre de vue que d'autres facteurs non spécifiques peuvent agir dans le même sens. Il a été démontré notamment qu'à température supra-optimale, certaines souches de virus dont le développement est considérablement inhibé, provoquent la formation de plus grandes quantités d'interféron qu'à température optimale ([4]).

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) Ce travail, effectué avec la collaboration technique de Mlles Madeleine Klein et Françoise Koehren, a bénéficié d'une aide de la Direction des Recherches et des Moyens d'Essais.

([2]) A. Lwoff et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 190.

([3]) A. Kirn, J. Braunwald et A. Dammron, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6230.

([4]) A. Isaacs. *in Cold Spring Harbor Symposia on quantitative Biology*, 27, 1962, p. 343-349.

(*Institut d'Hygiène et de Bactériologie, de la Faculté de Médecine, 3, rue Koeberlé, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 AOÛT 1965.

PRÉSIDENCE DE M. Jacques TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE

L'Académie est informée de la Cérémonie organisée par le **Comité Jean-Henri Fabre**, qui aura lieu à Saint-Léons (Aveyron), le 10 octobre 1965, à l'occasion du 50e anniversaire de la mort de **Jean-Henri Fabre**, qui fut Correspondant pour la Section d'Anatomie et Zoologie.

M. **Armand Frappier**, Directeur de l'**Institut de Microbiologie et d'Hygiène de l'Université de Montréal**, exprime ses condoléances à l'Académie, à l'occasion de la mort de M. *Gaston Cordier*.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Ralph W. G. Wyckoff**, offre en hommage à l'Académie deux Ouvrages intitulés *Crystal structures*, tomes 1 et 2, ainsi qu'une série de tirages à part.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Ministry of Technology : *National Physical Laboratory*, Report for the year 1964;

2° Academiei Republicii Populare Romane : *Teoria lubrificatiei in regim turbulent*, par V. N. Constantinescu;

3° Id. *Opere Alese* (*Œuvres choisies*), par Ion Cantacuzino.

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

THÉORIE DES NOMBRES. — *Ensembles d'éléments algébriques dans les adèles.* Note (*) de Mme ANNETTE DECOMPS-GUILLOUX, présentée par M. Paul Montel.

p désignant un nombre premier et Q_p le corps complété de Q par rapport à la valeur absolue p-adique, soit $\mathfrak{A}$ l'ensemble, introduit par M. Chabauty dans ([3]), des éléments algébriques θ de Q_p, dont la valeur absolue p-adique $|\theta|_p$ est supérieure à 1, racines d'un polynome à coefficients entiers rationnels

$$P(x) = p^t x^s + a_1 x^{s-1} + \ldots + a_s \qquad (t > 0),$$

dont toutes les racines sont dans $|z| \leqq 1$ pour C, dans $|z|_p \leqq 1$ à l'exception de θ pour Ω_p, clôture algébrique de Q_p.

En utilisant la décomposition de Hensel sous la forme

$$\theta = u + \eta, \qquad \text{où} \quad u = \sum_{i=-t}^{i=-1} a_i p^i \quad \text{et} \quad \eta = \sum_{i=0}^{\infty} a_i p^i,$$

les a_i étant des entiers vérifiant

$$-\frac{p-1}{2} \leqq a_i < \frac{p-1}{2},$$

on peut énoncer le théorème :

THÉORÈME 1. — *Soit $\theta \in Q_p$, de valeur absolue p-adique $|\theta|_p = p^t (t > 0)$, s'il existe $\lambda \in Q_p$ de valeur absolue p-adique $|\lambda|_p = p^b (b > 0)$ tel que dans la décomposition précédente*

$$\lambda\theta^n = u_n + \eta_n$$

on ait

$$|u_n| < \frac{1}{p^{2t} e(1 + b \operatorname{Log} p)}, \quad \forall n \geqq 0,$$

alors θ et λ sont algébriques, et $\theta \in \mathfrak{A}$.

On peut remplacer l'hypothèse

$$|u_n| < \frac{1}{p^{2t} e(1 + b \operatorname{Log} p)}, \quad \forall n \geqq 0$$

par l'hypothèse

$$|\eta_n|_p < \frac{1}{p^{2t} e(1 + b \operatorname{Log} p)}, \quad \forall n \geqq 0.$$

La démonstration utilisant la majoration simultanée des valeurs absolues ordinaires et p-adiques reprend la méthode utilisée par M. Pisot dans ([4]).

Ce résultat se généralise dans les ensembles V_I, sous-anneaux de l'adèle V_Q, où I est un sous-ensemble fini de P, ensemble de toutes les valuations distinctes de Q.

On introduit dans V_I un ensemble S_I d'éléments algébriques de la façon suivante.

DÉFINITION. — S_I *est l'ensemble des éléments algébriques* θ *de* V_I $|\theta|_p > 1$, $\forall p \in I$, *tels qu'il existe un polynome à coefficients entiers rationnels* A, *ayant les propriétés suivantes :*

— θ *est racine de* A *dans* V_I;

— *les racines de* A *dans* Ω_p *(distinctes de* θ *pour* $p \in I$*) appartiennent au disque* $|x|_p \leq 1$, $\forall p \in I$.

Des sous-ensembles de S_I sont constitués par les ensembles $S_I^{p'}$, introduits par Mme Bertrandias dans ([2]).

Dans l'énoncé relatif aux éléments de S_I, nous distinguerons deux cas suivant que o n'appartient pas ou appartient à I. On utilisera la décomposition due à Artin ([1]) pour les éléments θ de V_I,

$$\theta = e_I E(\theta) + \varepsilon_I(\theta),$$

où $E(\theta)$ est un rationnel défini modulo 1, e_I l'élément unité de V_I et $\varepsilon_I(\theta)$ un élément de V_I dont les composantes $\varepsilon_p(\theta)$ vérifient $|\varepsilon_p(\theta)|_p \leq 1$, $\forall p \in I$.

THÉORÈME 2. — (o *n'appartient pas à* I).

Soit $\theta \in V_I$, $|\theta|_p = p^{t_p}$, $t_p > 0$, $\forall p \in I$. *S'il existe* $\lambda \in V_I$, $|\lambda|_p = p^{b_p}$, $b_p > 0$, $\forall p \in I$, *tel que dans la décomposition d'Artin*

$$\lambda\theta^n = e_I E(\lambda\theta^n) + \varepsilon_I(\lambda\theta^n)$$

où l'on prend

$$E(\lambda\theta^n) = u_n, \quad avec \quad -\frac{1}{2} \leq u_n < \frac{1}{2},$$

on ait

$$|u_n| < \frac{1}{q^2 e(1 + \operatorname{Log} m)}, \quad \forall n \geq 0,$$

en posant

$$q = \prod_{p \in I} p^{t_p} \quad et \quad m = \prod_{p \in I} p^{b_p},$$

alors θ *et* λ *sont algébriques et* $\theta \in S_I$.

On peut remplacer la condition

$$|u_n| < \frac{1}{q^2 e(1 + \operatorname{Log} m)}, \quad \forall n \geq 0,$$

par

$$\prod_{p \in \mathrm{I}} | \varepsilon_p (\lambda\theta^n) |_p < \frac{1}{q^2 e(1 + \operatorname{Log} m)}, \quad \forall n \geqq 0.$$

THÉORÈME 3. — (o *appartient à* I, *on notera* $\mathrm{I}^- = \mathrm{I} - \{0\}$).

Soit $\theta \in \mathrm{V_I}$, $|\theta|_p = p^{t_p}$, $t_p > 0$, $\forall p \in \mathrm{I}^-$ *et* $|\theta|_0 > 1$; *s'il existe* $\lambda \in \mathrm{V_I}$, $|\lambda|_p = p^{b_p}$, $b_p > 0$, $\forall p \in \mathrm{I}^-$ *et* $|\lambda|_0 > 1$ *tel que dans la décomposition d'Artin*

$$\lambda\theta^n = e_\mathrm{I}\,\mathrm{E}(\lambda\theta^n) + \varepsilon_\mathrm{I}(\lambda\theta^n),$$

où

$$-\frac{1}{2} \leqq \varepsilon_0 (\lambda\theta^n) < \frac{1}{2}$$

on ait

$$| \varepsilon_0 (\lambda\theta^n) | < \frac{1}{2 q^2 \theta_0 (\theta_0 + 1) e(1 + \operatorname{Log} m)}, \quad \forall n \geqq 0.$$

où l'on a posé

$$\prod_{p \in \mathrm{I}^-} (p^{t_p}), \qquad m = \prod_{p \in \mathrm{I}^-} (p^{b_p}) | \lambda |_0,$$

alors θ *et* λ *sont algébriques et* $\theta \in \mathrm{S_I}$.

En faisant $\mathrm{I} = \{0\}$ et $q = 1$, on retrouve le résultat énoncé par M. Pisot dans ([4]).

Dans l'énonce des théorèmes 1, 2 et 3, on peut modifier les conditions. On peut remplacer

1. $$| u_n | < \frac{1}{p^{2t} e(1 + b \operatorname{Log} p)}, \quad \forall n \geqq 0$$

par

$$| u_n | < \frac{1}{p^{2t} e(1 + (b + t n_0) \operatorname{Log} p)}, \quad \forall n \geqq n_0.$$

2. $$| u_n | < \frac{1}{q^2 e(1 + \operatorname{Log} m)}, \quad \forall n \geqq 0$$

par

$$| u_n | < \frac{1}{q^2 e(1 + n_0 \operatorname{Log} q + \operatorname{Log} m)}, \quad \forall n \geqq n_0.$$

3. $$| \varepsilon_0 (\lambda\theta^n) | < \frac{1}{2 q^2 \theta_0 (\theta_0 + 1) e(1 + \operatorname{Log} m)}, \quad \forall n \geqq 0$$

par

$$| \varepsilon_0 (\lambda\theta^n) | < \frac{1}{2 q^2 \theta_0 (\theta_0 + 1) e(1 + n_0 \operatorname{Log} q + \operatorname{Log} m)}, \quad \forall n \geqq n_0,$$

cela revient dans les divers cas à poser $\lambda\theta^{n_0} = \lambda'$.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

([1]) E. ARTIN, *Algebraic Numbers and Algebraic functions*, Princeton, University, 1951.
([2]) F. BERTRANDIAS, *Thèse*, Paris, 1965.
([3]) CL. CHABAUTY, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 465.
([4]) CH. PISOT, *Commentarii Mathematici Helvetici*, 19, 1946-1947, p. 153-160.

(94, *rue Kléber, Montreuil, Seine.*)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Quasi-catégories structurées.*

Note (*) de M. **Charles Ehresmann**, présentée par M. Louis de Broglie.

Notion de quasi-catégorie p-structurée, généralisant celle de catégorie p-structurée; plongement « universel » d'un graphe dans une quasi-catégorie libre; la détermination des catégories p-structurées quasi-quotient d'un graphe multiplicatif structuré est ramenée à celle de structures quasi-quotient d'une quasi-catégorie structurée libre.

Cette Note fait suite à (1). Les notations sont celles de (1) et (2). Nous désignons par $\mathcal{M}$ et $\hat{\mathcal{M}}$ deux catégories pleines d'applications telles que $\mathcal{M}_0$ et $\hat{\mathcal{M}}_0$ soient des univers et que $\mathcal{M}_0 \in \hat{\mathcal{M}}_0$. Soit N l'ensemble des entiers $\geqq 1$.

1. Quasi-catégories.

Définition. — On appelle *quasi-catégorie* un triplet $(C^{\cdot}, \beta, \alpha)$ vérifiant les conditions :

1° $C^{\cdot}$ est une classe multiplicative et (C, β, α) un graphe orienté (2);

2° La classe $C^{\cdot} \star C^{\cdot}$ des couples composables de $C^{\cdot}$ est la classe produit fibré $\alpha \vee \beta$;

3° Si $(g, f) \in C^{\cdot} \star C^{\cdot}$, on a $\beta(g.f) = \beta(g)$ et $\alpha(g.f) = \alpha(f)$;

4° Si $(g, f) \in C^{\cdot} \star C^{\cdot}$ et $(h, g) \in C^{\cdot} \star C^{\cdot}$, alors $(h.g).f = h.(g.f)$.

Exemple. — Soit $[C] = (C, \beta, \alpha)$ un graphe orienté. Soit $\hat{L}[C]$ la classe de tous les chemins de $[C]$, dont les éléments sont les $x = (f_n, \ldots, f_1) \in C^n$ tels que

$$\alpha(f_{i+1}) = \beta(f_i) \quad \text{si} \quad 1 \leqq i < n.$$

(on identifie C à une sous-classe de $\hat{L}[C]$.) Soient α' et β' les applications $x \to \alpha(f_1)$ et $x \to \beta(f_n)$ respectivement de $\hat{L}[C]$ sur la classe $[C]_0$ des sommets de $[C]$. Soit $\hat{L}[C]^{\cdot}$ la classe multiplicative dont la loi de composition est

$$((f'_m, \ldots, f'_1), (f_n, \ldots, f_1)) \to (f'_m, \ldots, f'_1, f_n, \ldots, f_1)$$

si, et seulement si, $\alpha(f'_1) = \beta(f_n)$. Alors $(\hat{L}[C]^{\cdot}, \beta', \alpha')$ est une quasi-catégorie, que nous notons $\hat{L}([C])$ et appelons *quasi-catégorie libre associée à* $[C]$.

Soit $D = (C^{\cdot}, \beta, \alpha)$ une quasi-catégorie; le graphe (C, β, α) est noté $[D]$. Pour que $C^{\cdot}$ soit une catégorie admettant α et β pour applications source et but, il faut et il suffit que $[D]_0$ soit formé d'unités de $C^{\cdot}$.

Définition. — On appelle *quasi-foncteur* un triplet (D_2, h, D_1) tel que $D_i = (C^{\cdot}_i, \beta_i, \alpha_i)$ soit une quasi-catégorie, où $i = 1, 2$, que $([D_2], h, [D_1])$ soit un homomorphisme entre graphes et $(C^{\cdot}_2, h, C^{\cdot}_1)$ un homomorphisme entre classes multiplicatives.

Soit $\mathcal{F}'_0$ la classe des quasi-catégories $(C^\cdot, \beta, \alpha)$ telles que $C \in \mathfrak{M}_0$. Soit $\mathcal{F}'$ la catégorie des quasi-foncteurs (D_2, h, D_1) pour lesquels $D_i \in \mathcal{F}'_0$; l'application $(D_2, h, D_1) \to (C_2, h, C_1)$, où $D_i = (C^\cdot_i, \beta_i, \alpha_i)$, définit un foncteur $p_{\mathcal{F}'}$ de $\mathcal{F}'$ vers $\mathfrak{M}$. Nous identifions $\mathcal{F}'_0$ à la classe des unités de $\mathcal{F}'$ et $\mathcal{F}$ à une sous-catégorie pleine de $\mathcal{F}'$. Le foncteur $p_{\mathcal{F}'}$ est un foncteur d'homomorphismes saturé, π-compatible et résolvant à droite. Les $p_{\mathcal{F}'}$-sous-structures de $D = (C^\cdot, \beta, \alpha) \in \mathcal{F}'_0$, appelées *sous-quasi-catégories* de D, sont les triplets $(\hat{C}^\cdot, \hat{\beta}, \hat{\alpha})$ tels que $\hat{C}^\cdot$ soit une sous-classe multiplicative stable de $C^\cdot$ et $(\hat{C}, \hat{\beta}, \hat{\alpha})$ un sous-graphe de [D].

Théorème. — *Soit* $D = (C^\cdot, \beta, \alpha) \in \mathcal{F}'_0$ *et soit* $r(D)$ *la relation* (C, U, C) *telle que* U *soit la classe des couples*

$$(f.\alpha(f), f) \quad et \quad (\beta(f).f, f), \quad où \ f \in C.$$

Alors la classe multiplicative $C^\cdot/\bar{r}$, *quotient de* $C^\cdot$ *par la relation d'équivalence* $\bar{r}$ *compatible sur* $C^\cdot$ *engendrée par* $r(D)$, *est une catégorie, et c'est une* $(\mathcal{F}, \mathcal{F}')$-*projection de* D.

Corollaire 1. — *Si* [C] *est un graphe orienté,* $\hat{L}([C])$ *admet pour* $(\mathcal{F}, \mathcal{F}')$-*projection la catégorie libre* $L[C]^\cdot$ *des chemins (propres) de* [C].

Corollaire 2. — *Soit* $\hat{\mathcal{F}}'$ *la catégorie des quasi-foncteurs associée à* $\hat{\mathfrak{M}}$ *et soit* $P_{\mathcal{F}'}$ *son foncteur projection vers* $\hat{\mathfrak{M}}$. *Alors* $P_{\mathcal{F}'}$ *est* $\sqsubset$-*engendrant pour* $\mathfrak{M}$ *et vérifie la condition* (D) (1).

2. Quasi-catégories p-structurées. — Soit $p = (\mathfrak{M}, \underline{p}, H^\cdot)$ un foncteur d'homomorphismes résolvant à droite et π-compatible. Soit $\mathcal{G}(p)$ la catégorie des morphismes entre graphes p-structurés (2) et soit $\hat{p}_{\mathcal{G}}$ son foncteur projection vers $\mathfrak{M}$.

Définition. — On appelle *quasi-catégorie p-structurée* un couple (D, s), où $D = (C^\cdot, \beta, \alpha) \in \mathcal{F}'_0$, où ([D], s) est un graphe p-structuré et $(C^\cdot, s)$ une classe multiplicative fortement p-structurée (3). On appelle *quasi-foncteur p-structuré* un triplet (D_2, h, D_1) tel que

$$h \in H, \quad (D_2, \underline{p}(h), D_1) \in \mathcal{F}'$$

et que $(D_1, \alpha(h))$ et $(D_2, \beta(h))$ soient des quasi-catégories p-structurées.
Soit $\mathcal{F}'(p)_0$ la classe des quasi-catégories p-structurées.

Proposition. — *Soit* $([C], s) \in \mathcal{G}(p)_0$ *et* $n \in N$. *Il existe une p-sous-structure* $s^{\star n}$ *de* s^n *telle que* $p(s^{\star n})$ *soit la classe* $[C]^{\star n}$ *des chemins de* [C] *ayant n termes. Si* $(D, s) \in \mathcal{F}'(p)_0$ *et si* $[C] = [D]$, *il existe* $\bar{k}_n \in s.H.s^{\star n}$ *tel que* $p(\bar{k}_n)$ *soit l'application :*

$$(f_n, \ldots, f_1) \to f_n.\ldots.f_1, \quad où \ (f_n, \ldots, f_1) \in [C]^{\star n}.$$

Soit $\mathcal{K}(p)$ la catégorie ayant pour éléments les $\bar{h} = (D_2, h, D_1)$, où

$$h \in H, \quad (D_2, \underline{p}(h), D_1) \in \mathcal{F}' \quad et \quad (([D_2], \beta(h)), h, ([D_1], \alpha(h))) \in \mathcal{G}(p).$$

Nous identifions $(D, s, D) \in \mathcal{K}(p)$ à (D, s), si $s \in H^{\cdot}_0$. Soit $\mathcal{F}'(p)$ la sous-catégorie pleine de $\mathcal{K}(p)$ formée des quasi-foncteurs p-structurés. Soit $\hat{p}_{\mathcal{K}}$ le foncteur de $\mathcal{K}(p)$ vers $\mathcal{M}$ défini par $\bar{h} \to p(h)$, et soit $\hat{p}_{\mathcal{F}'}$ sa restriction à $\mathcal{F}'(p)$. On identifie la catégorie $\mathcal{F}(p)$ des foncteurs p-structurés à une sous-catégorie pleine de $\mathcal{F}'(p)$.

Proposition. — *$\hat{p}_{\mathcal{K}}$ et $p_{\mathcal{F}'}$ sont des foncteurs d'homomorphismes π-compatibles résolvants à droite; si $\bar{j} = (D', j, D) \in \mathcal{K}(p)$ et si j est un p-monomorphisme, $\bar{j}$ est un $\hat{p}_{\mathcal{K}}$-monomorphisme.*

3. Théorèmes de projections.

Définition. — Soient $K^{\cdot}$ une catégorie, $K'^{\cdot}$ et $K''^{\cdot}$ deux sous-catégories pleines de $K^{\cdot}$, et $K'' \subset K'$. On dira que j est un $(K'', K', K^{\cdot})$-*projecteur*, ou que $\beta(j)$ est une $(K'', K', K^{\cdot})$-*projection de* $\alpha(j) = e$, si $j \in K''^{\cdot}_0 . K$ et si, pour tout $h \in K''^{\cdot}_0 . K . e$, il existe un et un seul $h' \in K'$ tel que $h = h' . j$.

Soit Σ la classe des triplets $\bar{h} = (D, h, [C])$, où

$$D \in \mathcal{F}'_0 \quad \text{et} \quad (([D], \beta(h)), h, ([C], \alpha(h))) \in \mathcal{G}(p),$$

et soit $\underline{\hat{p}}_{\Sigma} : \bar{h} \to p(h)$, si $\bar{h} \in \Sigma$. Soit $\mathcal{L}(p)$ la catégorie admettant $\mathcal{K}(p) \cup \mathcal{G}(p) \cup \Sigma$ pour classe sous-jacente, $\mathcal{G}(p)$ et $\mathcal{K}(p)$ pour sous-catégories pleines et telle que l'application somme de $\underline{\hat{p}}_{\mathcal{G}}$, de $\underline{\hat{p}}_{\mathcal{K}}$ et de $\underline{\hat{p}}_{\Sigma}$ définisse un foncteur fidèle $\hat{p}_{\mathcal{L}}$ de $\mathcal{L}(p)$ vers $\mathcal{M}$.

Théorème. — *Soit $e = ([C], s) \in \mathcal{G}(p)_0$. Si $(s^{\star n})_{n \in \mathbb{N}}$ admet une p-somme $\hat{s}$* (i. e. *s'il existe une somme naturalisée $(\hat{s}, (\nu^n)_{n \in \mathbb{N}})$ dans $H^{\cdot}$ vérifiant $p(\nu^n) \in \mathcal{M}^{\cdot}$*), *alors $(\hat{L}([C]), \nu^1, [C])$ est un $(\mathcal{F}'(p), \mathcal{K}(p), \mathcal{L}(p))$-projecteur de source e, de but $\hat{L}(e) = (\hat{L}([C]), \hat{s})$.*

Corollaire. — *Soit p l'un des foncteurs $p_{\mathcal{E}}$, p_{Ω}, p^{ps}, $p_{\mathcal{F}}$ ou $p_{\mathcal{N}'}$. Si $e \in \mathcal{G}(p)_0$, alors $\hat{L}(e)$ est une $(\mathcal{F}'(p), \mathcal{L}(p))$-projection de e.*

Nous supposons désormais que p est la restriction d'un foncteur d'homomorphismes $P = (\hat{\mathcal{M}}, \underline{P}, \hat{H}^{\cdot})$ résolvant à droite et $\hat{\pi}$-compatible et que $H = \overset{-1}{P}(\mathcal{M})$. Nous posons $\mathcal{U}(p) = \mathcal{F}'(p)$ ou $\mathcal{K}(p)$.

Théorème. — *Si P est $(\mathcal{M}, \mathcal{F})$-résolvant* [*resp. si P est un foncteur d'homomorphismes saturé $\ulcorner$-étalant, resp. saturé $\ulcorner$-engendrant pour $\mathcal{M}$ et vérifiant la condition* (D)], *si $e \in \mathcal{U}(p)_0$ et si r est une relation sur $\hat{p}_{\mathcal{K}}(e)$, il existe une $(\mathcal{F}(p), \hat{p}_{\mathcal{K}})$-structure quasi-quotient de e par r. En particulier, $\mathcal{U}(p)$ est une catégorie à $\mathcal{F}(p)$-projections.*

4. Catégories p-structurées quasi-quotient. — Soit $C^{\cdot} \in \mathcal{N}'_0$; nous désignons par $\hat{r}(C^{\cdot})$ la relation $(\hat{L}[C], \hat{A}, \hat{L}[C])$, où $\hat{A}$ est la classe des couples

$$((g, f), g.f) \quad \text{tels que} \quad (g, f) \in C^{\cdot} \star C^{\cdot}.$$

Si $r = (C, B, C)$ est une relation, nous posons

$$r \cup r(C^\cdot) = (\hat{L}[C], \hat{A} \cup B, L[C]).$$

Théorème. — *Soient* $e' = (C^\cdot, s) \in \mathcal{K}'(p)_0$, $e = ([C^\cdot], s)$ *et* r *une relation sur* C. *S'il existe une* $(\mathcal{F}'(p), \mathcal{K}(p), \mathcal{L}(p))$*-projection* $\hat{L}(e) = (\hat{L}([C]), \hat{s})$ *de* e, *pour qu'il existe une* $(\mathcal{F}(p), \hat{p}_{\mathcal{K}'})$*-structure quasi-quotient* $\hat{e}$ *de* e' *par* r, *il faut et il suffit que* $\hat{L}(e)$ *admette* $\hat{e}$ *pour* $(\mathcal{F}(p), \hat{p}_{\mathcal{K}})$*-structure quasi-quotient par* $r \cup \hat{r}(C^\cdot)$.

Corollaire. — *Supposons que* p *soit un foncteur à* p*-sommes dénombrables. Si* P *est* $(\mathcal{M}, \mathcal{F})$*-résolvant et si* $e' = (C^\cdot, s) \in \mathcal{K}'(p)_0$; *alors* e' *admet une* $(\mathcal{F}(p), \mathcal{K}'(p))$*-projection qui est une* $(\mathcal{F}(p), \hat{p}_{\mathcal{K}})$*-structure quasi-quotient de* $\hat{L}(e)$ *par* $\hat{r}(C^\cdot)$, *où* $e = ([C^\cdot], s)$. *Toute catégorie* p*-structurée est une* $(\mathcal{F}(p), \hat{p}_{\mathcal{K}})$*-structure quotient faible d'une quasi-catégorie* p*-structurée libre.*

Théorème. — *Soit* p *un foncteur d'homomorphismes saturé* $\ulcorner$*-étalant et à sommes dénombrables (resp. soit* $p = p_{\mathcal{M}^\cdot}$*). Supposons* $e' = (C^\cdot, s) \in \mathcal{K}'(p)_0$ *et* $e = ([C^\cdot], s)$. *Soit* $r = (C, A, C)$ *une relation compatible avec* α *et* β *et telle que*

$$(x, y) \in A \cap C^\cdot_0 \times C^\cdot_0 \quad \textit{entraîne } x = y.$$

Alors e' *admet une* $(\mathcal{F}(p), \hat{p}_{\mathcal{K}'})$*-structure quasi-quotient par* r, *qui est la* $(\mathcal{F}(p), \hat{p}_{\mathcal{K}})$*-structure quotient faible de* $\hat{L}(e)$ *par* $r \cup \hat{r}(C^\cdot)$.

Corollaire. — *Si les conditions du théorème sont vérifiées et si* $e' \in \mathcal{F}(p)_0$, *il existe une* $\hat{p}_{\mathcal{F}}$*-structure quotient faible de* e' *par* r.

5. Quotient d'une catégorie p-structurée par une sous-catégorie. — Soit J_p l'idéal de $\mathcal{F}(p)$ formé des foncteurs p-structurés tels que le foncteur sous-jacent appartienne à l'idéal $J_{\mathcal{F}}$ de $\mathcal{F}$. Si $C^\cdot$ est une catégorie et $G^\cdot$ une sous-catégorie de $C^\cdot$, posons $r_G = (C, A_G, C)$, où A_G est la classe des couples $(g, \alpha(g))$ tels que $g \in G$.

Théorème. — *Soit* $e = (C^\cdot, s) \in \mathcal{F}(p)_0$ *et* $e_1 = (G^\cdot, s_1)$ *une* $\hat{p}_{\mathcal{F}}$*-sous-structure de* e. *Pour qu'il existe une* $(J_p, \hat{p}_{\mathcal{F}})$*-structure quotient* $\hat{e}$ *de* e *par* e_1 (*appelée* catégorie p-structurée quotient de e par $G^\cdot$), *il faut et il suffit que* e *admette* $\hat{e}$ *pour* $\hat{p}_{\mathcal{F}}$*-structure quotient faible par* r_G.

Corollaire. — *Si* $(C^\cdot, T)$ *est une catégorie topologique et* $G^\cdot$ *une sous-catégorie propre de* $C^\cdot$, *il existe une catégorie topologique quotient de* $(C^\cdot, T)$ *par* $G^\cdot$.

Les résultats précédents permettent d'étudier le problème de l'expansion p-structurée d'un foncteur ou d'un néofoncteur p-structuré.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1577.

(2) *Catégories et structures*, Dunod, Paris, 1965.

(3) *Comm. Math. Helv.*, 17, 38, 1964, p. 219-283.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Rigidité de variétés de contact à courbure positive* [1]. Note de M. SAMUEL GOLDBERG, transmise par M. André Lichnerowicz.

On démontre quelques théorèmes d'unicité pour les variétés de contact. En particulier, les seules variétés de contact homogène, simplement connexe, à courbure positive dans la métrique invariante sont les sphères euclidiennes.

1. *Introduction.* — Une *structure presque de contact* (Φ, X_0, η) sur une variété-C^∞ M de dimension $2n+1$ est donnée par un champ de tenseurs Φ du type $(1, 1)$, un champ de vecteurs X_0 (appelé le *champ fondamental* de la structure presque de contact), et une 1-forme η sur M, telle que

$$\eta(X_0) = 1, \tag{1}$$

$$\Phi(X_0) = 0, \qquad \eta \circ \Phi = 0, \tag{2}$$

$$\Phi^2 = -I + \eta(.)\,X_0. \tag{3}$$

où I est la transformation identité. Si M possède une (Φ, X_0, η)-structure, il existe une métrique riemannienne G telle que

$$\eta = G(X_0, .), \tag{4}$$

$$\Phi \text{ est anti-symétrique, relativement à } G; \tag{5}$$

alors, on dit que M possède un (Φ, X_0, η, G)-structure.

La structure presque de contact (Φ, X_0, η) est appelée *normale* si l'on a

$$[X, Y] + \Phi[\Phi X, Y] + \Phi[X, \Phi Y] - [\Phi X, \Phi Y] = \eta([X, Y])\,X_0 + d\eta(X, Y)\,X_0$$

quels que soient les champs de vecteurs X, Y sur M.

Une variété-C^∞ M, de dimension $2n+1$, est appelée une *variété de contact* (on dit aussi que M possède une *structure de contact*) lorsque M supporte une 1-forme globale η telle que

$$\eta \wedge (d\eta)^n \neq 0.$$

S. Sasaki [7] a démontré que sur une variété avec une structure de contact, il existe une (Φ, X_0, η, G)-structure, dont la *forme de contact* est égale à η, la 1-forme définissant la structure de contact, et telle que

$$G(X, \Phi Y) = d\eta(X, Y). \tag{6}$$

Une telle structure est appelé une *structure de contact métrique.*

Soit M une variété compacte avec une structure de contact régulière, avec forme de contact ω et champ fondamental E, c'est-à-dire, une variété dont les courbes intégrales de E sont des cercles. Alors, M est un fibré de cercles principal sur une variété symplectique B, dont la

2-forme fondamentale Ω possède des périodes entières ([4]); en outre, ω définit une connexion en M dont la forme de courbure est $p \star \Omega = d\omega$, où p est le fibré de projection $p : M \to B$. Cela s'appelle la *fibration de Boothby-Wang* de M. Si l'on prend une métrique riemannienne g sur B associée à Ω, alors Y. Hatakeyama ([5]) a démontré que g et Ω définissent une structure presque kaehlérienne sur B (*voir* § 2).

Soit (Φ, E, ω, G) une structure de contact métrique, normale et régulière sur la variété compacte M. Alors, M est une variété avec structure presque de contact, intégrable, régulière, (Φ, E, ω) qui supporte une métrique G, satisfaisant (4) et (5). Alors, par le théorème 2 de ([5]), B est une variété kaehlérienne, et Φ et G sont invariants par les translations à droite définies par le groupe du cercle S^1.

Une variété de contact M est appelée *homogène* s'il existe un groupe de Lie connexe opérant transitivement et effectivement sur M, laissant la forme de contact invariante. Si M est aussi compacte et simplement connexe, alors M est régulière et, en fait, un fibré de cercles principal sur une variété homogène de Hodge ([4]). Il est facile de voir qu'une sphère S^{2n+1} ($n > 1$) de dimension impaire, possède une structure de contact homogène, comme fibré de cercles principal sur une variété kaehlérienne homogène. L'objet de cette Note est d'établir que les seules variétés de contact homogènes, simplement connexes, à courbure positive dans la métrique invariante, sont les sphères euclidiennes. Plus généralement, nous montrons :

THÉORÈME 1. — *Une variété de contact métrique, régulière, normale, simplement connexe et complète, à courbure sectionnelle positive et courbure scalaire constante, est globalement isométrique à une sphère* S^{2n+1} *de* E^{2n+1}.

COROLLAIRE. — *Une variété de contact homogène, simplement connexe, à courbure positive dans la métrique invariante, est isométrique à une sphère.*

2. *La fibration de Boothby-Wang.* — Soit (Φ, E, ω, G) une structure métrique de contact, normale, associée à la structure de contact régulière (Φ, E, ω) sur M. Soit B la variété de base de la fibration de Boothby-Wang de M. Alors, le relèvement $q_m : B_b \to M_m$, $b = p(m)$, défini en termes de la connexion donnée par ω satisfait

$$q_{ms} = DR_s \circ q_m, \qquad s \in S^1$$

où dR_s désigne la différentielle de la translation droite définie par s. Nous définissons une métrique riemannienne g et un champ de tenseurs J du type (1, 1) sur B, par

$$g_b(x, y) = G_m(q_m x, q_m y)$$

et

$$J_b x = dp \circ \Phi_m \circ q_m x,$$

où $x, y \in B_b$ et $m \in p^{-1}(b)$.

Les champs de tenseurs J et g définissent une structure kaehlérienne sur B.

La structure de contact sur M étant régulière, Ω représente la première classe de Chern de B, et alors, par le théorème 2 de ([4]), nous avons :

Proposition. — *La variété de base* B *de la fibration de Boothby-Wang de la structure de contact métrique normale* (Φ, E, ω, G), *associée à la structure de contact régulière* (Φ, E, ω) *sur la variété de contact* M, *est une variété de Hodge.*

3. *Démonstration du théorème* 1. — Par la proposition du paragraphe 2, la variété de contact (M, G) peut être considérée comme un fibré de cercles principal, dont la variété de base (B, g) est une variété kaehlérienne complète, avec forme fondamentale $\Omega = J_{ij}\theta^i \wedge \theta^j$, qui est une cochaîne intégrale. Par la proposition 3 de ([6]), ou lemme 3 de ([2]), les tenseurs de courbure de (M, G) et (B, g) satisfont les relations

$$\text{(i)} \qquad R_{ijkl} = K_{ijkl} - \frac{1}{4}(2J_{ij}J_{kl} + J_{ik}J_{jl} - J_{il}J_{jk}),$$

$$\text{(ii)} \qquad R_{i0k0} = -R_{i00k} = -R_{0ik0} = R_{0i0k} = \frac{1}{4}\delta_{ik},$$

$$\text{(iii)} \qquad R_{\alpha\beta\gamma\delta} = 0 \quad \text{dans les autres cas,}$$

où $i, j, k, l = 1, \ldots, 2n$ et $\alpha, \beta, \gamma, \delta = 0, 1, \ldots, 2n$. Les courbures sectionnelles de (B, g) sont positives, car celles de (M, G) sont positives. En plus, la courbure scalaire de (B, g) est constante, car celle de (M, G) est constante. En utilisant le théorème 1 de ([2]), nous voyons que (B, g) est à courbure holomorphe constante égale à 1 (après normalisation de la métrique). Il résulte de (i)-(iii) que (M, G) a courbure constante égale à $1/4$. Or, M étant simplement connexe, (M, G) est isométrique à la sphère de E^{2n+2}, $S^{2n+1}(1/4)$, ayant dimension $2n+1$ et courbure constante $1/4$.

4. *Le deuxième groupe de cohomologie.* — Dans cette section nous démontrons l'analogue suivante du théorème 2 en ([2]) :

Théorème 2. — *Soit* (M, G) *une variété de contact métrique, régulière, normale, complète, ayant courbure positive. Alors* $b_2(M, \mathbf{R}) = 0$, *c'est-à-dire,* $\dim H^2(M, \mathbf{R}) = 0$, *où* $H^i(M, \mathbf{R})$ *est le* $i^{\text{ième}}$ *groupe de cohomologie de* M *à coefficients réels.*

Par la proposition, M est un fibré de cercles principal sur la variété de Hodge B. La courbure de la métrique g de B est positive, car celle de la métrique G est positive (*voir* § 3). La suite de Gysin du fibré de cercles de M sur B est

$$\ldots \to H^i(B, \mathbf{R}) \xrightarrow{p^*} H^i(M, \mathbf{R}) \to H^{i-1}(B, \mathbf{R}) \xrightarrow{L} H^{i+1}(B, \mathbf{R}) \to \ldots,$$

où p^* est l'application induite par la projection du fibré et L est la multiplication par la classe caractéristique du fibré. Par ([3]) on a $b_2(B, \mathbf{R}) = 1$, et puisque $b_1(M, \mathbf{R})$ s'annule, alors $b_2(M, \mathbf{R}) = 0$.

([1]) Cette recherche a été appuyée par le *grant* GP 3624 du N. S. F.

([2]) R. L. Bishop et S. I. Goldberg, *Proc. Natl. Acad. Sc.* U. S., (à paraître).

([3]) R. L. Bishop et S. I. Goldberg, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 16, 1965, p. 119-122.

([4]) W. M. Boothby et H. C. Wang, *Ann. of Math.*, 68, 1958, p. 721-734.

([5]) Y. Hatakeyama, *Tôhoku Math. J.*, 15, 1963, p. 176-181.

([6]) S. Kobayashi, *Ibid.*, 15, 1963, p. 121-139.

([7]) S. Sasaki, *Ibid.*, 12, 1960, p. 459-476.

(*University of Illinois, Urbana, Illinois.*)

OPTIQUE STATISTIQUE. — *Autocorrélation d'une onde électromagnétique stationnaire.* Note (*) de M. **Jean-François Gouyet**, présentée par M. Alfred Kastler.

On a calculé l'expression de l'autocorrélation et la densité spectrale d'énergie d'une onde électromagnétique stationnaire en fonction des autocorrélations et des densités spectrales de trains d'onde composants. On a cherché l'influence d'un filtre Perot-Fabry sur cette autocorrélation.

Une source lumineuse ou électromagnétique de dimensions macroscopiques fonctionne en régime stationnaire; on observe l'*autocorrélation du signal* émis : c'est une fonction de l'intervalle de temps τ entre les instants de deux mesures. Son examen, fait au besoin après traversée d'un filtre, donne-t-il certains *renseignements sur la constitution de la lumière*? Pour cette étude, on a adopté un modèle classique, qui fait abstraction des photons individuels : la lumière est constituée de trains ou paquets d'ondes planes, polarisées rectilignes, appartenant à plusieurs familles, en nombre fini.

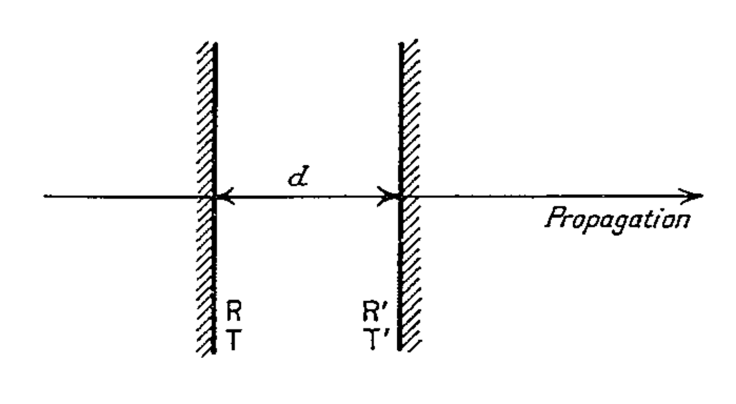


Fig. 1.

Dans chaque famille, les trains ont :

— une loi d'amplitude déterminée, qui débute à un instant variable, et dépend seulement du temps écoulé depuis cet instant;

— une énergie totale finie, par unité de surface d'onde.

Les hypothèses mathématiques relatives aux trains d'onde sont les suivantes :

— L'amplitude réelle d'un train est représentée par un signal analytique dont l'élongation et la phase ont des valeurs précises en fonction du temps.

— Les paquets d'onde de chaque famille C_k ($k = 1, 2, \ldots, m$) parviennent au détecteur à des instants ($t_1^k, t_2^k. \ldots, t_{n_k}^k$) et ces instants désignés par $t_{j_k}^k$ forment un processus de Poisson, d'intervalle moyen θ_k.

— Les lois de probabilité des instants d'arrivée de deux trains d'espace différente sont indépendantes.

1. Expression de l'autocorrélation du signal direct. — $E_k(t - t_{j_k}^k)$ est l'amplitude à l'instant t, à l'entrée du détecteur, d'un paquet de type C_k. Le signal résultant s'écrit $E(t) = \Sigma_k \Sigma_{j_k} E_k(t - t_{j_k}^k)$.

La fonction d'autocorrélation $\Gamma(t, \tau)$, en provenance de différentes sources identiques, mesurée entre des instants t et $t+\tau$ est *indépendante de* τ. Elle est en effet définie sur l'intervalle T arbitraire par [(1), (2), (3)] :

$$\Gamma(t, \tau) \equiv \mathrm{Esp}\{E(t)\,E^*(t+\tau)\} = \Sigma_{k,l}\mathrm{Esp}\,\Sigma_{j_k,j_l}E_k(t-t^k_{j_k})\,E^*_l(t+\tau-t^l_{j_l}).$$

Désignons par $P_{k,l}[m_k, m_l]$ la probabilité de recevoir exactement m_k

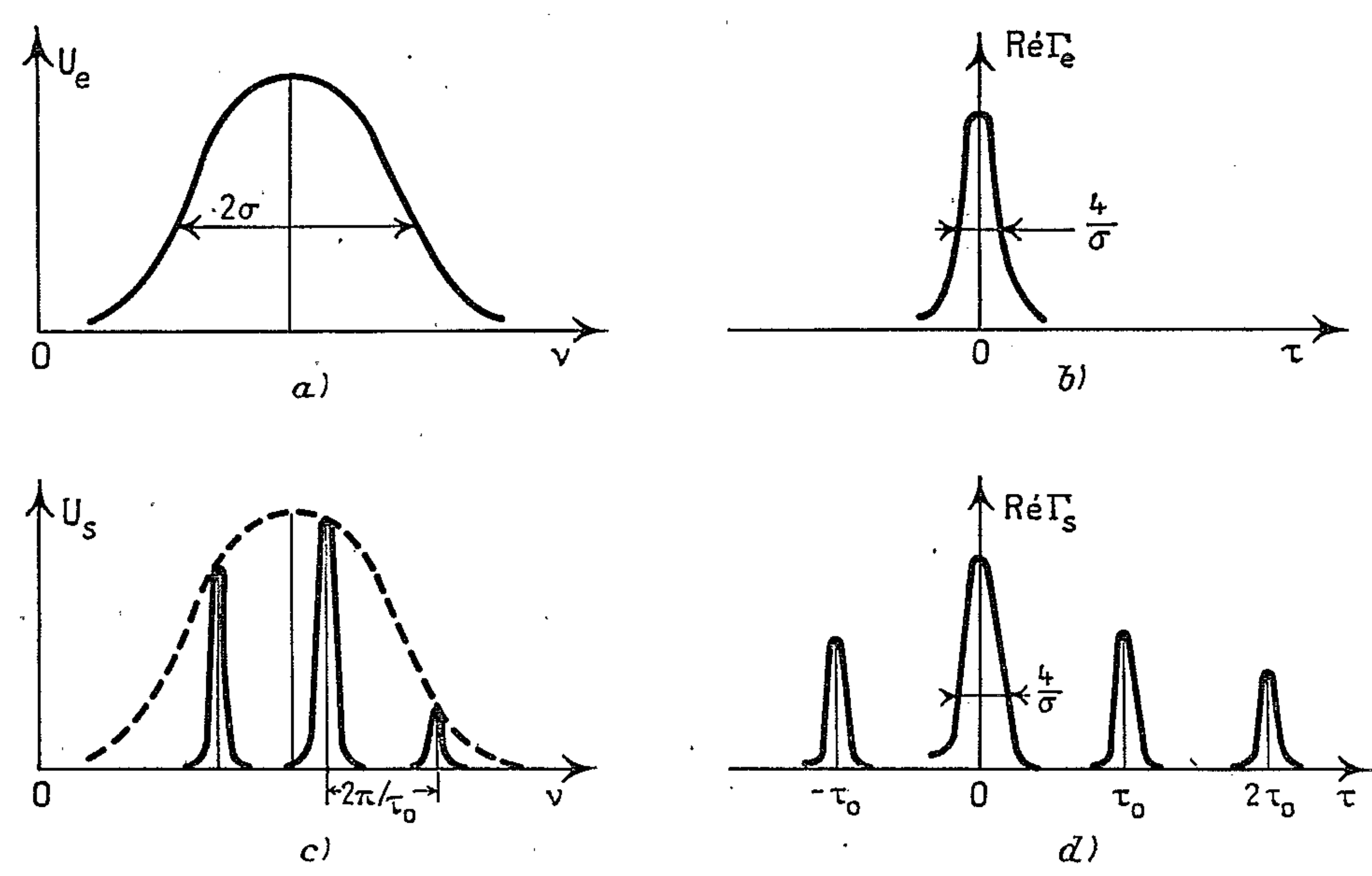


Fig. 2.

L'onde à l'entrée du Perot-Fabry a une densité spectrale gaussienne $\mathcal{U}_e$ (*fig.* 2 *a*) dont la partie réelle de la fonction d'autocorrélation est représentée sur la figure 2 *b*.
La figure 2 *c* donne le graphe de la densité spectrale d'énergie $\mathcal{U}_s$ à la sortie du Perot-Fabry et la figure 2 *d* le graphe de la partie réelle de la fonction d'autocorrélation correspondante.
Le signal sortant présente des retours de cohérence à des instants multiples de τ_0.

et m_l trains, de type C_k et C_l respectivement, dans la durée T. Alors ($j_k = 1, \ldots, m_k$ et $j_l = 1, \ldots, m_l$) :

$$\Gamma(t, \tau) = \Sigma_{k,l;m_k,m_l}P_{k,l}[m_k, m_l]\,\Sigma_{j_k,j_l}\mathrm{Esp}\{E_k(t-t^k_{j_k})\,E^*_l(t+\tau-t^l_{j_l})\}.$$

L'indépendance des instants $t^k_{j_k}$ et $t^l_{j_l}$ et la loi de Poisson conduisent à

$$\Gamma(t, \tau) = \Sigma_k\Sigma_{m_k}\frac{e^{-\frac{T}{\theta_k}}}{m_k!}\left(\frac{T}{\theta_k}\right)^{m_k}\Sigma_{j_k=1\ldots m_k}\mathrm{Esp}\{E_k(t-t^k_j)\,E^*_l(t+\tau-t^l_{j_l})\}.$$

On définit alors la *fonction d'autocorrélation du paquet* C_k par l'intégrale (1) et l'on obtient (2) indépendante de t :

$$\Gamma_k(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} E_k(t)\,E^*_k(t+\tau)\,dt, \qquad (1)$$

$$\boxed{\Gamma(t, \tau) = \Sigma_k\theta_k^{-1}\Gamma_k(\tau) = \Gamma(\tau).} \qquad (2)$$

Remarques. — 1° Si la source émet des trains d'onde séparément identifiés, dont les autocorrélations ont été observées, l'étude de l'autocorrélation du signal résultant permettrait d'évaluer les θ_k. Cependant, la seule connaissance de $\Gamma(\tau)$ est insuffisante pour mettre en évidence des trains d'onde composants car le signal est décomposable d'une infinité de manières en paquets du genre ci-dessus.

2° *Il y a une relation entre la densité spectrale d'énergie du signal et celles des paquets composants. Soit* $\mathcal{U}(\nu)$ *la densité spectrale d'énergie* ($\nu > 0$) *du signal.*

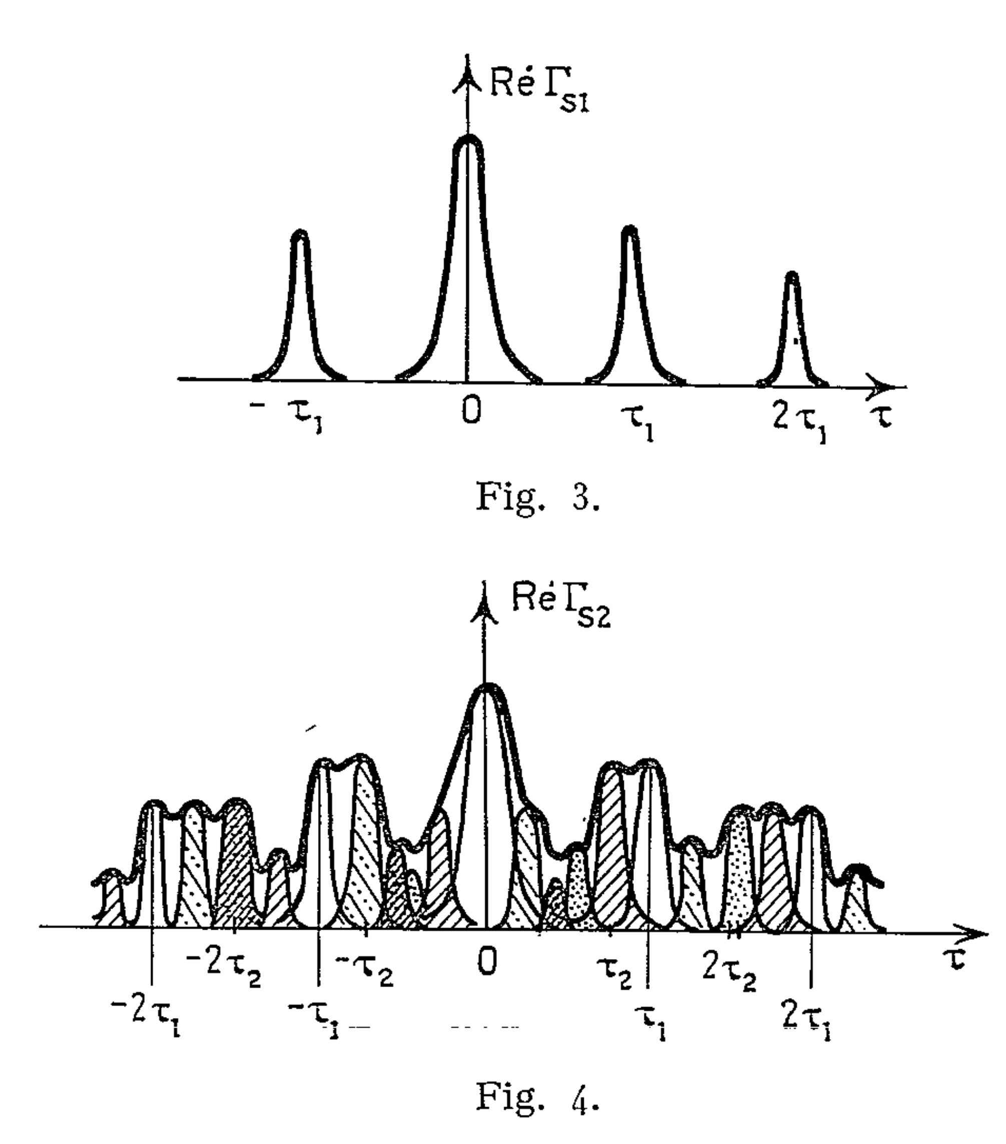


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Autocorrélation à la sortie d'un premier interféromètre (*fig.* 3) puis d'un second (*fig.* 4).

Le théorème de Wiener et Khintchine [4] s'écrit (indice du milieu $n = 1$), $\Gamma(\tau) = 8\pi\,\mathcal{F}\{\mathcal{U}(\nu)\}$ [5].

D'après (1) on a aussi $\Gamma_k(\tau) = 8\pi\,\mathcal{F}\{u_k(\nu)\}$ ($\nu > 0$), en appelant $u_k(\nu)$ la densité spectrale d'énergie du train C_k. On distinguera les caractères de Γ_k, intégrale temporelle d'une fonction à valeurs certaines, et de Γ, espérance mathématique. Le résultat (2) entraîne une relation facile à interpréter

$$\mathcal{U}(\nu) = \Sigma_k \theta_k^{-1} u_k(\nu). \tag{3}$$

2. Transformation de la cohérence après traversée d'un filtre linéaire [6]. — Soit $\mathcal{G}(\omega)$ la fonction de réponse du filtre : les transformées de Fourier du signal électromagnétique complexe entrant $\mathcal{E}(\omega)$ et sortant $\mathcal{S}(\omega)$ sont reliés par $\mathcal{S}(\omega) = \mathcal{G}(\omega)\,\mathcal{E}(\omega)$.

La fonction de corrélation est à l'entrée et à la sortie, respectivement,

$$\Gamma_e(\tau) = \mathcal{F}\{|\mathcal{E}(\omega)|^2\}; \qquad \Gamma_s(\tau) = \mathcal{F}\{|\mathcal{S}(\omega)|^2\}.$$

Posant $G(\tau) = \mathcal{F}\{|\mathcal{G}(\omega)|^2\}$, $\mathcal{S}(\omega)|^2 = |\mathcal{G}(\omega)|^2 |\mathcal{E}(\omega)|^2$ a pour transformée la formule de convolution générale

$$\Gamma_s(\tau) = G(\tau) \star \Gamma_e(\tau). \tag{4}$$

Appliquons-là au cas particulier du Perot-Fabry : Soient R et R′ les coefficients complexes de réflexion des faces internes, T et T′ leurs coefficients de transmission :

$$\theta(\tau) = \mathcal{F}\{|TT'|^2(1 - |RR'|^2)^{-1}\} \quad \text{et} \quad \rho(\tau) = \mathcal{F}\{RR'\},$$

RR′, T et T′ sont des fonctions de ω. Avec $\tau_0 = 2v^{-1}d$ (durée d'un aller et retour de la lumière dans le filtre), *la fonction d'autocorrélation* à la sortie s'écrit

$$\boxed{\Gamma_s(\tau) = \theta(\tau)_\star \{\Gamma_e(\tau) + \Sigma_{n=1}^{\infty} \rho(\tau) \overset{*n}{\star} \Gamma_e(\tau - n\tau_0) + \rho(-\tau) \overset{*n}{\star} \Gamma_e(\tau + n\tau_0)\}.} \tag{5}$$

Si R, R′, T et T′ sont indépendantes de ω, ($RR' = \mathcal{R}e^{i\varphi}$), (5) devient

$$\boxed{\Gamma_s(\tau) = |TT'|^2(1 - \mathcal{R}^2)^{-1} \Sigma_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{R}^{|n|} e^{in\varphi} \Gamma_e(\tau - n\tau_0).} \tag{6}$$

Le filtre ne saurait rendre décelables les paquets composants, décrits dans la première partie dans le cas d'un processus de Poisson, d'intervalle moyen θ.

Cependant, lorsque les trains possèdent une périodicité θ ou lorsqu'ils ont traversé un premier interféromètre où $\tau_0 = \theta$, on peut « accorder » la durée de parcours d'un deuxième interféromètre sur un multiple ou un sous-multiple de θ et faire apparaître des résonances.

Ce problème nous a été posé par M. F. Teissier du Cros.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) A. Blanc-Lapierre et R. Fortet, *Théorie des fonctions aléatoires*, Masson et Cie, Paris, 1953, p. 95.

(2) M. Born et E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Paris, Londres et New York, 1959, chap. X.

(3) Dans cette Note, la moyenne est prise sur les expériences.

(4) Théorème de N. Wiener et Khintchine; *cf.* par exemple (6), p. 141-144.

(5) $\mathcal{F}$ désigne la transformée de Fourier $\int d\nu\, e^{-2\pi i\nu\tau}$.

(6) David Middleton, *An Introduction to statistical communication theory*, Mc Graw Hill Book Company, Inc., 1960.

(*Laboratoire de Physique de l'École Polytechnique,*
17, rue Descartes, Paris, 5e.)

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur les aberrations géométriques des lentilles quadripolaires courtes.* Note (*) de M. **Pierre Tanguy**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous calculons les aberrations géométriques des lentilles quadripolaires dont la longueur est comparable au rayon d'ouverture et dont la fonction caractéristique est une simple courbe en cloche. Les résultats obtenus tiennent compte de tous les effets perturbateurs qui sont à l'origine des aberrations du troisième ordre; ils peuvent donc servir à vérifier le degré de validité des théories simplifiées.

Dans une lentille quadripolaire courte, la courbe qui décrit la décroissance du gradient magnétique le long de l'axe optique Oz est très sensiblement représentée par la fonction

$$k(z) = \frac{G(z)}{G(o)} = \frac{1}{\left(1 + \frac{z^2}{b^2}\right)^2}. \tag{1}$$

Les équations des trajectoires, au troisième ordre, qui tiennent compte de l'inclinaison des vecteurs vitesse des particules par rapport à l'axe optique Oz, de l'existence d'une composante longitudinale Bz de l'induction magnétique et de la non-linéarité du champ s'écrivent [(1), (2)] :

$$\left\{\begin{aligned} X'' + k_0^2 k(z)\, X &= -k_0^2 \Big\{ k(z)\, X \frac{3X'^2 + Y'^2}{2} - k(z)\, X'Y'Y \\ &\qquad - k'(z)\, XYY' - \frac{k''(z)}{12} X (X^2 + 3Y^2) \Big\}, \\ Y'' - k_0^2 k(z)\, Y &= +k_0^2 \Big\{ k(z)\, Y \frac{3Y'^2 + X'^2}{2} - k(z)\, X'Y'X \\ &\qquad - k'(z)\, XYX' - \frac{k''(z)}{12} Y (3X^2 + Y^2) \Big\}, \end{aligned}\right. \tag{2}$$

Dans ces équations, X, Y, X' et Y' désignent les excursions et pentes de la trajectoire et $k_0^2 = qG(o)/mv$.

Le changement de variables (3) $\operatorname{cotg}\psi = z/b$, $X\sin\psi = u$ et $Y\sin\psi = v$ transforme les équations (2) en des équations linéaires à coefficients constants et la méthode des perturbations les rend indépendantes; nous obtenons ainsi

$$\left\{\begin{aligned} \varepsilon'' + \alpha^2 \varepsilon &= -k_0^2 \Big\{ \frac{3}{4} u u'^2 + \frac{1}{4} u v'^2 - \frac{1}{2} v u' v' + \frac{u^3}{12} \\ &\qquad - \frac{1}{4} u v^2 + \sin 2\psi \left(\frac{1}{2} v^2 u' - \frac{3}{2} u^2 u' - 2 u v v' \right) \\ &\qquad + \cos 2\psi \left(\frac{1}{2} v u' v' - \frac{3}{4} u u'^2 - \frac{1}{4} u v'^2 - \frac{u^3}{4} - \frac{5}{4} u v^2 \right) \Big\}, \\ \eta'' + \beta^2 \eta &= k_0^2 \Big\{ \frac{3}{4} v v'^2 + \frac{1}{4} v u'^2 - \frac{1}{2} u u' v' + \frac{v^3}{12} \\ &\qquad - \frac{1}{4} u^2 v + \sin 2\psi \left(\frac{1}{2} u^2 v' - \frac{3}{2} v^2 v' - 2 u v u' \right) \\ &\qquad + \cos 2\psi \left(\frac{1}{2} u u' v' - \frac{3}{4} v v'^2 - \frac{1}{4} v u'^2 - \frac{v^3}{4} - \frac{5}{4} u^2 v \right) \Big\}. \end{aligned}\right. \tag{3}$$

Dans ces équations nous avons posé, ΔX et ΔY désignant les aberrations géométriques du troisième ordre, c'est-à-dire les écarts par rapport aux excursions X et Y calculées par la théorie du premier ordre,

$$\varepsilon = \Delta X \sin\psi, \qquad \eta = \Delta Y \sin\psi, \qquad \alpha^2 = 1 + b^2 k_0^2, \qquad \beta^2 = 1 - b^2 k_0^2,$$

les primes indiquent des dérivations par rapport à ψ; u et v désignent les

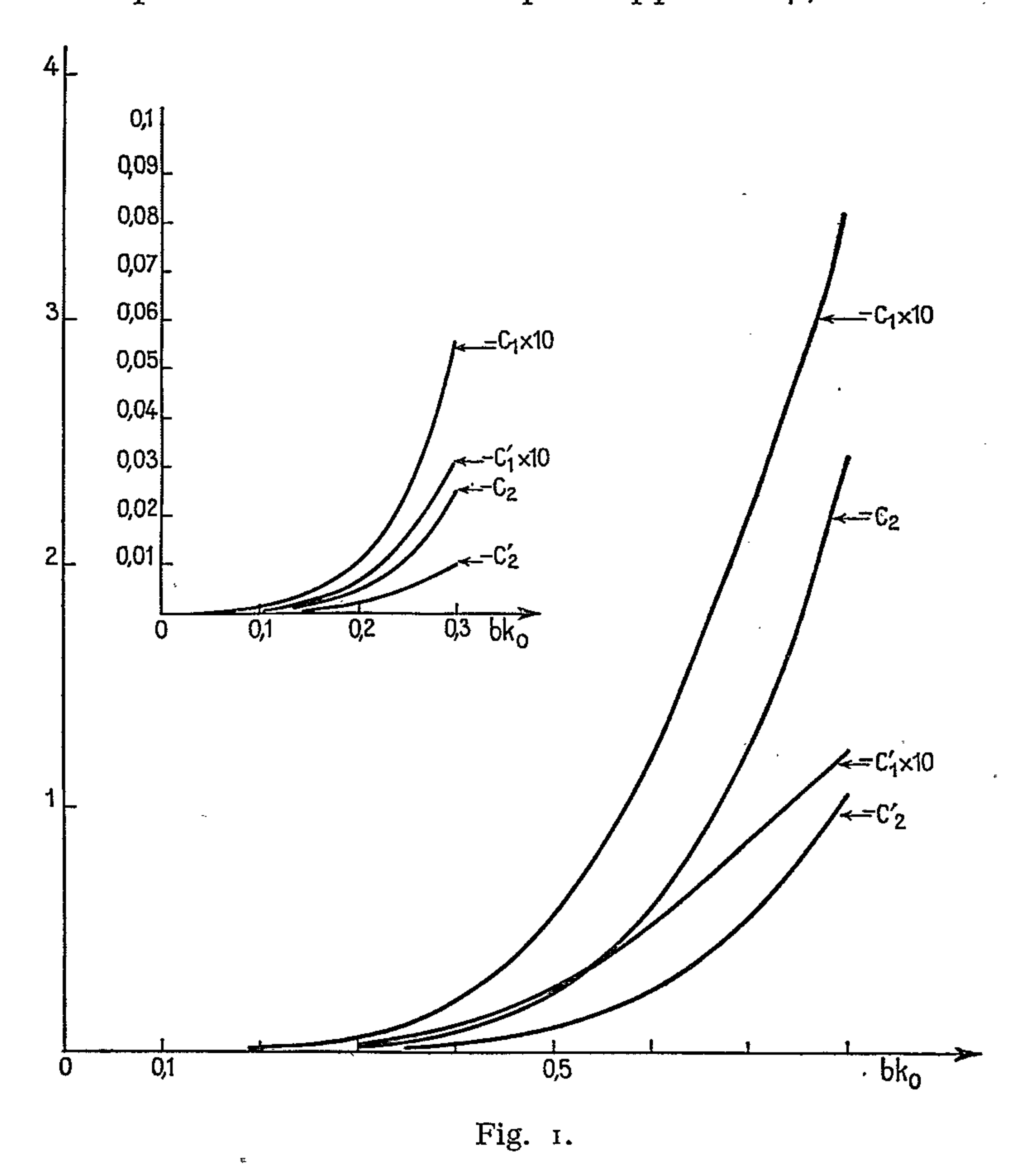


Fig. 1.

solutions des équations homogènes soit

$$u = A \sin(\alpha\psi + \delta),$$
$$v = B \sin(\beta\psi + \lambda),$$

dans lesquelles A, B, δ, λ sont des constantes qui dépendent des conditions initiales, excursions et pentes X_0, Y_0, X'_0, et Y'_0, dans le plan d'entrée de la lentille situé à l'abscisse $-z_0$.

La résolution des équations (3) montre que dans le plan de sortie de la lentille (symétrique du plan d'entrée par rapport au plan central) les aberrations s'expriment par

$$\Delta X = c_1 X_0^3 + c_2 X_0 Y_0^2 + c_3 X_0 X_0'^2 + c_4 X_0 Y_0'^2 + c_5 X_0 Y_0 Y'_0 + c_6 X_0^2 X'_0 + c_7 Y_0^2 X'_0 + c_8 X_0'^3 + c_9 X'_0 Y_0'^2 + c_{10} X'_0 Y_0 Y'_0$$

et des expressions semblables pour $\Delta X'$, ΔY et $\Delta Y'$. Nous avons normalisé les 40 coefficients d'aberration à l'aide du paramètre b qui a la dimension d'une longueur et nous les avons calculés en fonction de bk_0. Si le faisceau

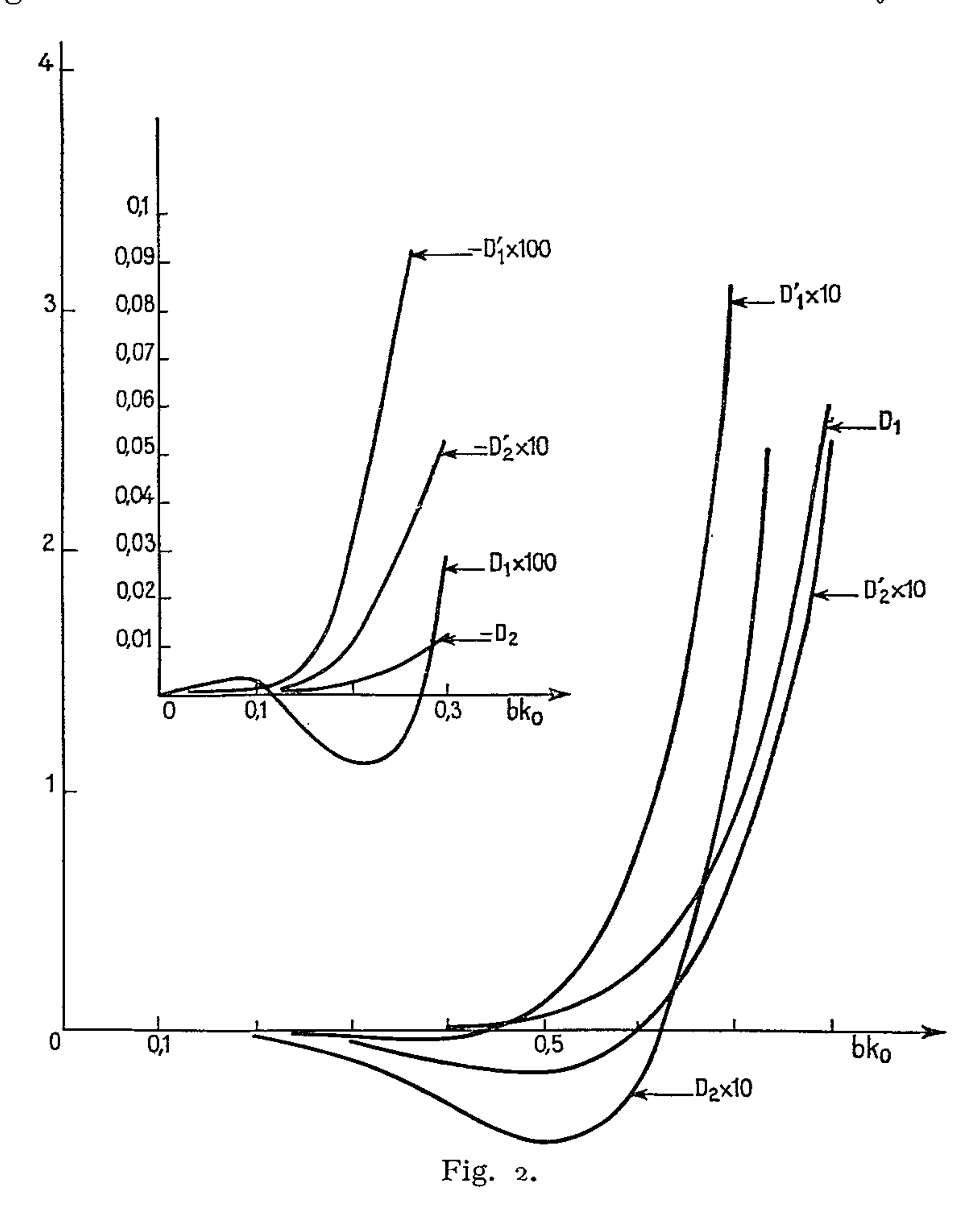


Fig. 2.

incident est parallèle à l'axe, nous trouvons

$$\Delta X = \frac{C_1}{b^2} X_0^3 + \frac{C_2}{b^2} X_0 Y_0^2; \qquad \Delta X' = \frac{C'_1}{b^3} X_0^3 + \frac{C'_2}{b^3} X_0 Y_0^2;$$

$$\Delta Y = \frac{D_1}{b^2} X_0^3 + \frac{D_2}{b^2} Y_0 X_0^2; \qquad \Delta Y' = \frac{D'_1}{b^3} Y_0^3 + \frac{D'_2}{b^3} Y_0 X_0^2,$$

Les courbes des graphiques suivants donnent les valeurs des coefficients C_1, C_2, C'_1, C'_2, D_1, D_2, D'_1 et D'_2 en fonction de bk_0 lorsqu'on prend pour plans d'entrée et de sortie des plans situés à la distance 3 b du centre du quadripole où $k(z)$ est très faible. Au delà de ces plans, le gradient théorique (1) n'a pas, même au 1er ordre, d'influence sensible sur le comportement des trajectoires (4).

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) M. Y. Bernard et J. Hue, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 732.
(2) P. Grivet et A. Septier, C. E. R. N. 58-25, 1958.
(3) W. Glaser, *Z. Physik* 117, 1941, p. 285.
(4) P. Tanguy, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1811.

(*Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

OPTIQUE CORPUSCULAIRE. — *Détermination de la longueur équivalente des électrodes des séparateurs de particules.* Note (*) de M. **Alain Durand**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons calculé le champ électrique sur l'axe du séparateur en utilisant une transformation de Schwarz. La longueur équivalente des électrodes du séparateur en découle.

Les séparateurs de particules à champ électrique ([1]) sont constitués par deux électrodes planes et parallèles, portées à des potentiels $+V_0$ et $-V_0$ par rapport à la masse de l'appareil (*fig.* 1). Le champ électrique transversal E_y dévie d'une manière différente les particules de même quantité de mouvement mais de masse différente qui traversent le séparateur.

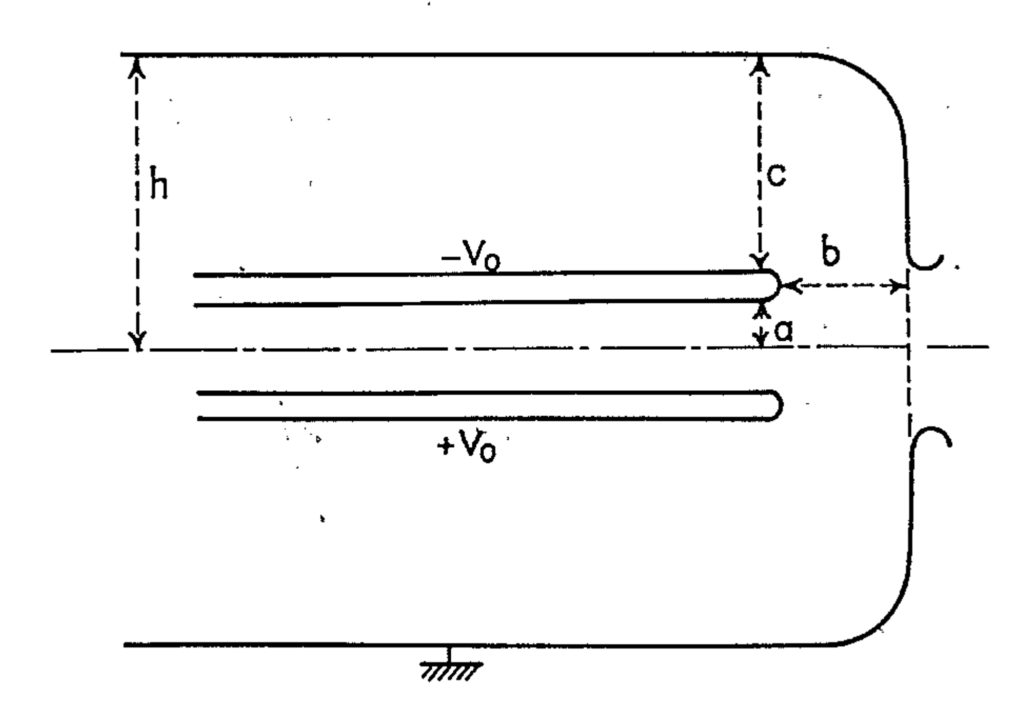


Fig. 1. — Section de l'extrémité du séparateur.

Pour déterminer le champ électrique au voisinage des extrémités des électrodes, il est nécessaire de tenir compte de la position des électrodes dans l'enceinte qui les contient et en particulier de la distance b entre l'extrémité des électrodes et la paroi de l'enceinte qui est reliée à la masse. La distance c des plaques du séparateur aux parois longitudinales étant toujours très grande devant b et devant la distance $2a$ entre les deux plaques, nous avons adopté une géométrie simplifiée où nous conservons comme paramètres a et b. La plaque est supposée infiniment mince et la paroi à l'extrémité du séparateur plane et verticale (*fig.* 2).

En utilisant une transformation de Schwarz ([2]) nous faisons correspondre la partie intérieure de l'angle droit à la partie supérieure du plan ζ limitée par l'axe réel et un demi-cercle de rayon infini (*fig.* 3);

les points 1′, 1″, 2, 3, 4 des figures 2 et 3 sont homologues dans la transformation qui s'écrit

$$(1)\qquad \begin{cases} z = A\displaystyle\int \frac{\zeta - 1}{\sqrt{\zeta^2 - p^2}\,(\zeta - p)}\,d\zeta + B, \\ z = A\left\{ \operatorname{Log}\left(\dfrac{\zeta + \sqrt{\zeta^2 - p^2}}{p}\right) + \dfrac{1-p}{p}\sqrt{\dfrac{\zeta + p}{\zeta - p}} \right\} + B, \end{cases}$$

où A et B sont des constantes complexes et p une constante réelle $(0 < p < 1)$

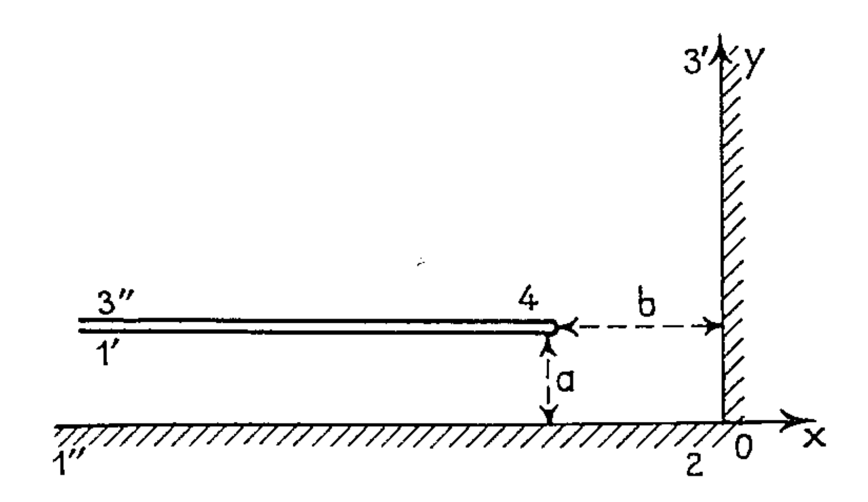


Fig. 2. — Plan z ($z = x + iy$).

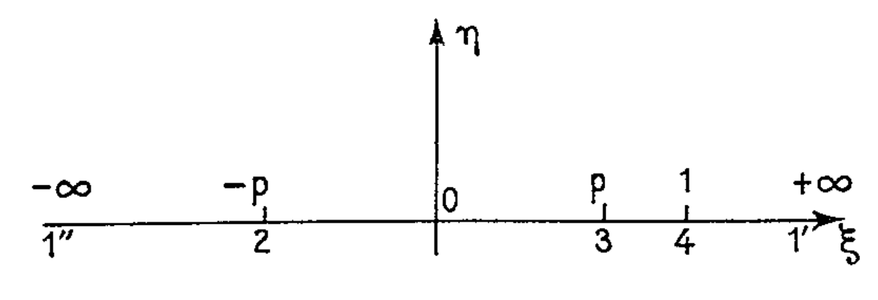


Fig. 3. — Plan ζ ($\zeta = \xi + i\eta$).

qu'on détermine en écrivant que $\overrightarrow{1'\,1''} = -ia$ et que les points 2 et 3 se trouvent en $z = 0$ et $z = -b + ia$. On obtient

$$(2)\qquad A = -\frac{a}{\Pi},$$

$$(3)\qquad B = ia,$$

$$(4)\qquad \frac{\Pi b}{a} = \operatorname{Log}\frac{1 + \sqrt{1 - p^2}}{p} + \frac{\sqrt{1 - p^2}}{p}.$$

L'angle droit étant au potentiel zéro et la plaque au potentiel $-V_0$, il faut prendre

$$(5)\qquad \zeta = p + \exp\left[\frac{i\Pi(\omega + V_0)}{V_0}\right].$$

Le champ complexe s'écrit alors

$$(6)\qquad \begin{cases} E = -\left[\left(\dfrac{dz}{d\zeta}\right)^{*}\left(\dfrac{d\zeta}{d\omega}\right)^{*}\right]^{-1}, \\ E = \dfrac{iV_0}{a}\,\dfrac{\sqrt{\zeta^{*2} - p^2}}{\zeta^{*} - 1}. \end{cases}$$

On en déduit l'expression du champ E_y sur l'axe Ox :

$$E_y = -E_0 \frac{\sqrt{\zeta^2 - p^2}}{\zeta - 1}, \qquad \text{où} \quad E_0 = \frac{V_0}{a}, \tag{7}$$

E_y croît de zéro jusqu'à E_0 lorsque x varie de zéro à $-\infty$ (*fig.* 4). L'aire

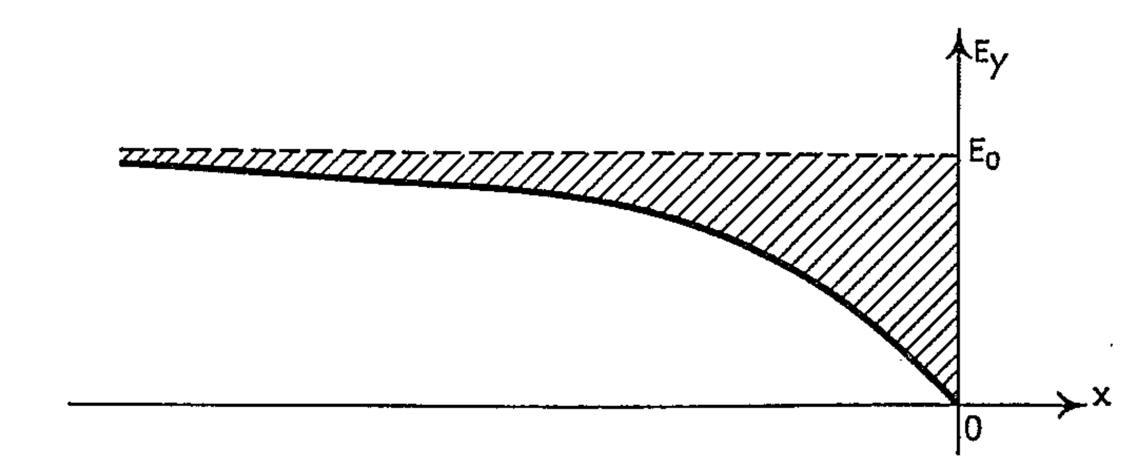


Fig. 4. — Variation du champ E_y sur l'axe Ox.

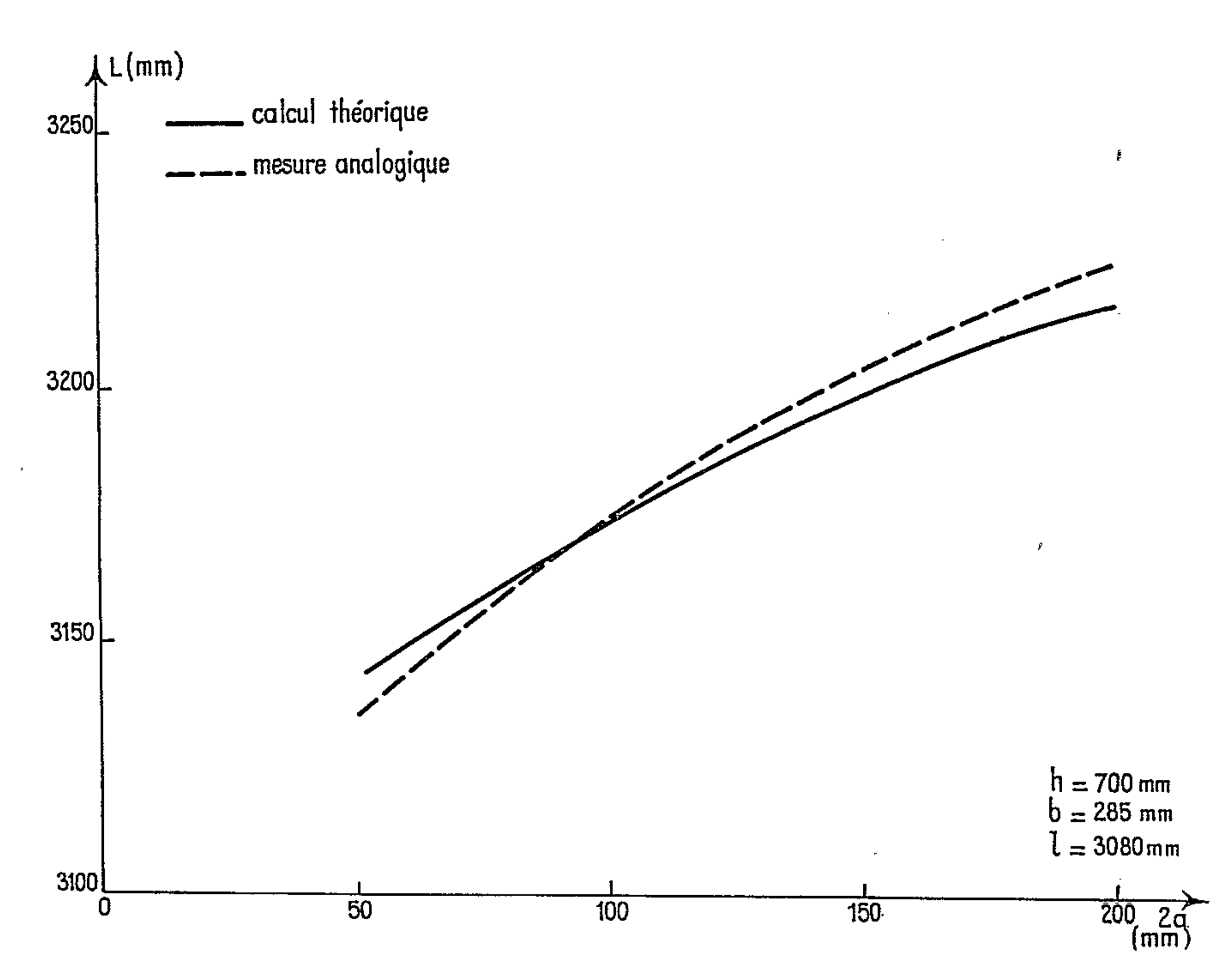


Fig. 5. — Variation de la longueur équivalente en fonction de la distance entre électrodes.

hachurée de la figure 4 est donnée par l'intégrale

$$\left\{ \begin{aligned} & I = \int_{-\infty}^{0} (E_0 - E_y)\, dx, \\ & I = E_0 \frac{a}{\Pi} \left[2 \operatorname{Log} 2 - 1 + \frac{1}{p} \right]. \end{aligned} \right. \tag{8}$$

Tout se passe donc comme si le séparateur avait une longueur supplémentaire :

$$(9)\quad \begin{cases} l_1 = b - \dfrac{1}{E_0}, \\ l_1 = \dfrac{a}{\Pi}\left[\operatorname{Log}\dfrac{1+\sqrt{1-p^2}}{p} + \dfrac{\sqrt{1-p^2}}{p} - 2\operatorname{Log} 2 + 1 - \dfrac{1}{p}\right]. \end{cases}$$

La longueur équivalente des électrodes du séparateur est

$$(10)\quad L = l + 2\,l_1,$$

où l est la longueur réelle des électrodes.

Nous avons calculé la longueur équivalente pour un séparateur du C. E. R. N. et comparé ces résultats avec des mesures analogiques faites au C. E. R. N. en représentant sur du papier résistant le contour du séparateur [3]. L'accord est satisfaisant (*fig.* 5) puisque l'écart maximal sur la longueur équivalente ne représente ici que 3 °/₀₀ de cette longueur.

(*) Séance du 19 juillet 1965.

(1) C. GERMAIN et R. TINGUELY, *Nuclear Instruments and Methods*, 20, 1963, p. 21-25.
(2) E. DURAND, *Electrostatique et Magnetostatique*, Masson, Paris, 1953, p. 238.
(3) D. SIMON, C. E. R. N., Communication privée.

(*Faculté des Sciences, 1, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

ÉLECTROLUMINESCENCE. — *Étude de la brillance d'une cellule électroluminescente gazeuse soumise à un champ alternatif. Effet de la tension et de la fréquence.* Note (*) de MM. **Jean Hoarau**, **Roger Ventre** et **François Abetino**, transmise par M. Alfred Kastler.

Nous étudions l'influence de la tension et de la fréquence sur la brillance d'une cellule à décharge gazeuse soumise à différentes pressions et nous comparons les résultats obtenus à ceux de l'électroluminescence organique et minérale.

Nous avons étudié dans une Note précédente [1] l'effet de la pression sur l'émission lumineuse d'une cellule à décharge gazeuse. Nous montrons ici que cette émission dépend également de la tension et de la fréquence. Notons qu'une étude sommaire de l'influence de ces deux facteurs a été faite dans une Note précédente [2]. Nous la reprenons plus complètement dans la Note présente. La cellule utilisée a été décrite dans une Note antérieure [1]; la zone soumise à la décharge a une épaisseur de 40 μ.

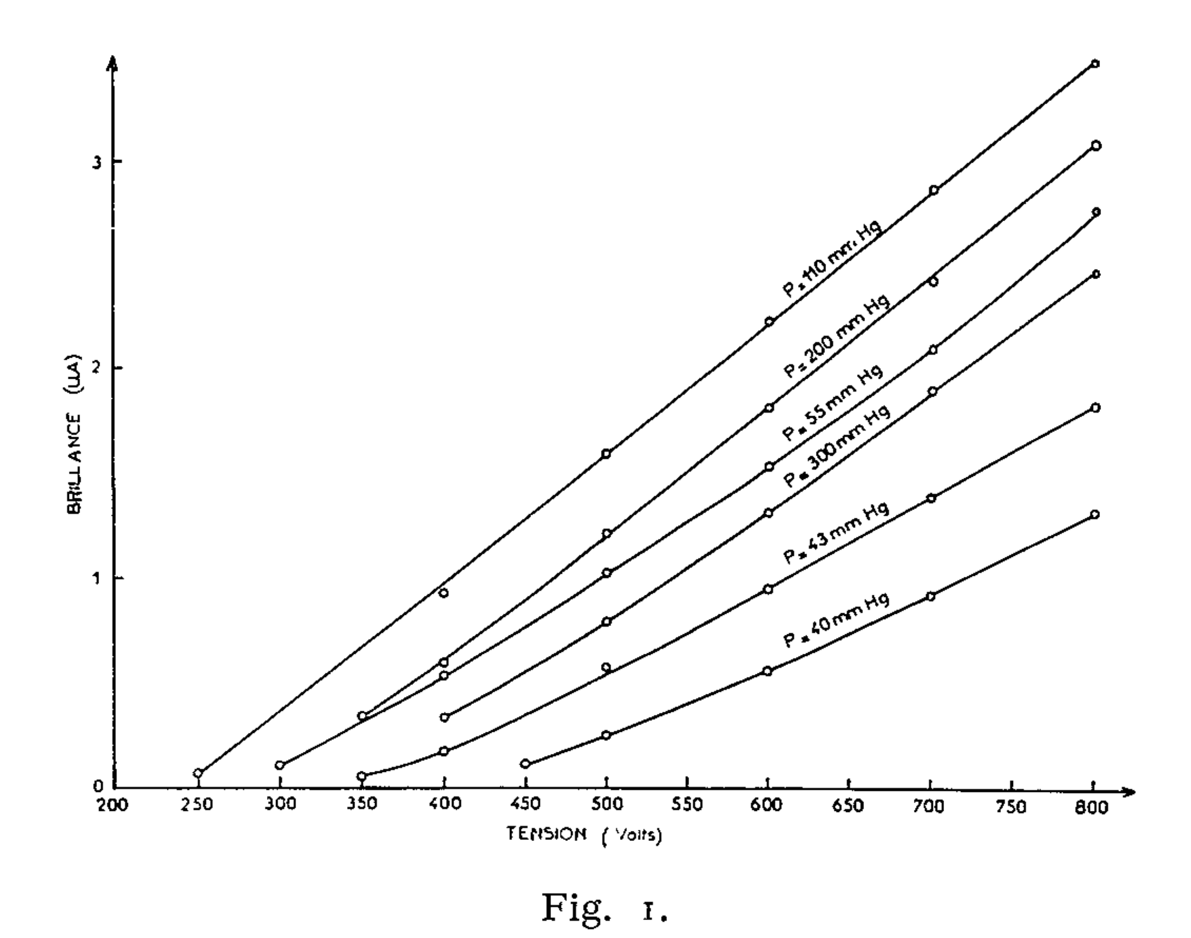


Fig. 1.

1° Étude de la brillance en fonction de la tension pour une fréquence de 100 Hz. — La figure 1 représente les courbes donnant la variation de la brillance en fonction de la tension pour des pressions données prises de part et d'autre du premier maximum de brillance [1]. Nous voyons que cette variation est la plus rapide pour 100 mm de mercure.

En électroluminescence minérale, la variation de la brillance B en fonction de la tension appliquée V est donnée par la formule de Destriau [3] :

$$B = aV^2 e^{-\frac{b}{V}}.$$

a et *b* constantes. Dans ce cas la courbe donnant log B en fonction de 1/V est une courbe décroissante à concavité tournée vers le haut [([4]), ([5])]. Nous retrouvons ce résultat en électroluminescence gazeuse (*fig.* 2). Bernanose ([6]) a d'ailleurs montré que les cellules organiques suivent convenablement la formule précédente.

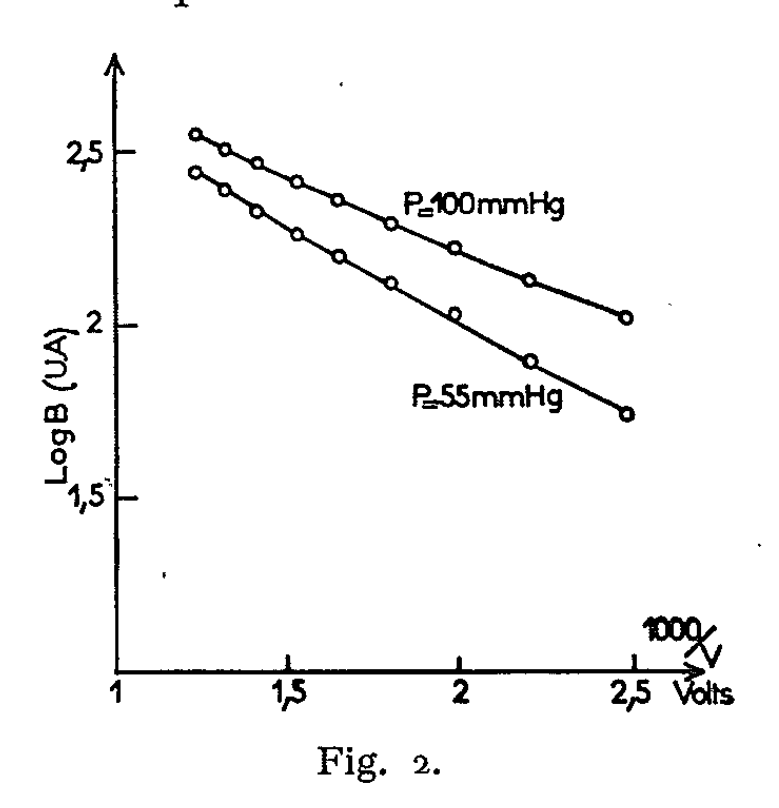


Fig. 2.

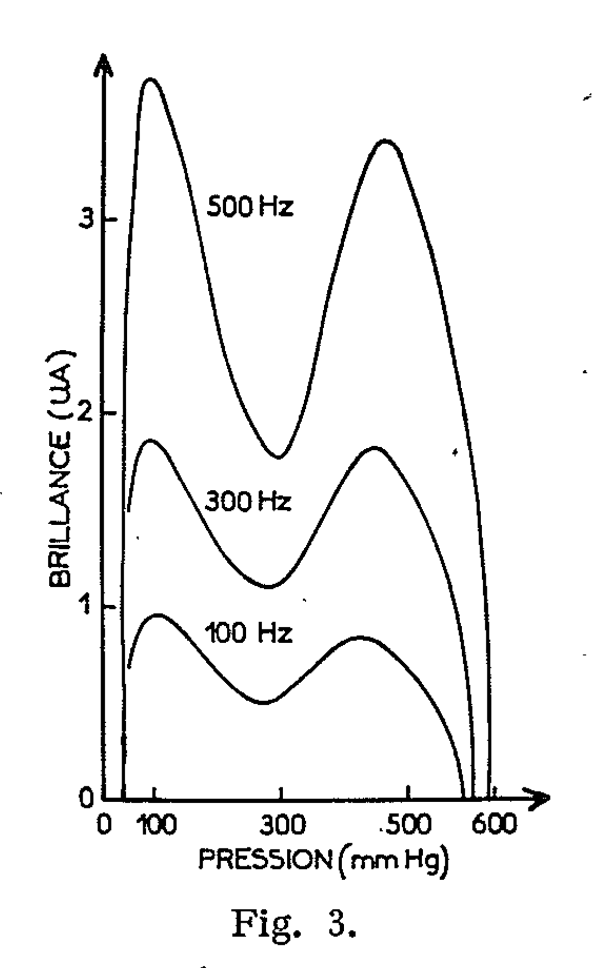


Fig. 3.

Il aurait été intéressant de mettre davantage en évidence cette courbure pour des variations plus importantes de brillance et donc de tension. C'est notre souci de ne pas « claquer » la cellule qui nous a obligés à restreindre l'intervalle de variation de brillance.

2° Étude de la brillance en fonction de la fréquence. *a. Effet de la fréquence sur les deux maximums obtenus en faisant varier la pression* ([1]). — Les courbes de la figure 3 donnent la brillance en fonction de la pression pour une tension de 450 V et des fréquences de 100, 300 et 500 Hz. Elles montrent que la brillance croît rapidement en fonction de la fréquence

mais il n'y a pas déplacement sensible des maximums et du minimum en fonction de la fréquence alors que dans un travail antérieur ([1]) nous avons montré que l'augmentation de tension à fréquence donnée provoque un déplacement net du minimum et du deuxième maximum vers les fortes pressions.

b. Effet de la fréquence sur la brillance pour des pressions données (60, 100 et 200 mm de mercure). — La figure 4 montre qu'il y a saturation de la brillance seulement pour des fréquences dépassant 10 000 Hz.

Pour expliquer la saturation observée, aussi bien en électroluminescence minérale qu'organique, on peut considérer comme Bernanose ([6]) qu'une cellule électroluminescente gazeuse est équivalente à deux condensateurs,

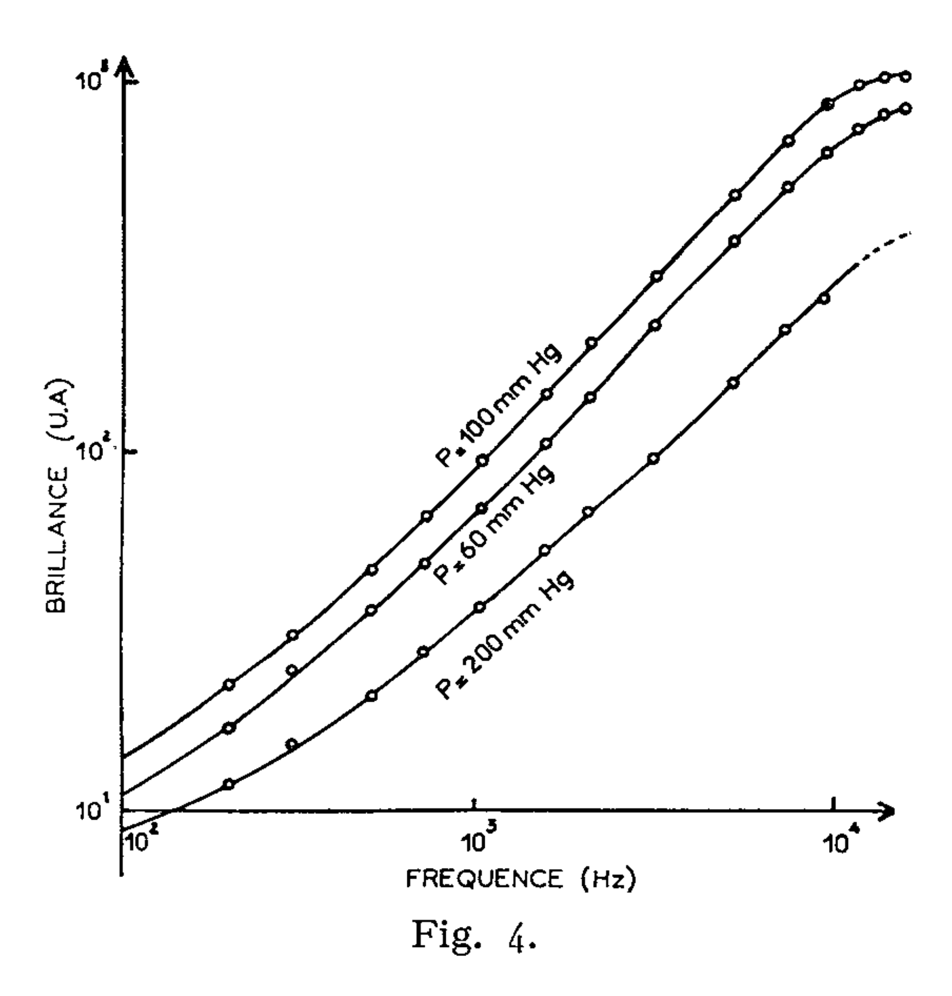


Fig. 4.

l'un de résistance pratiquement infinie, l'autre à diélectrique gazeux shunté par une résistance. Un calcul classique permet de conclure que la tension appliquée au gaz n'est qu'une partie de la tension totale et que cette partie tend vers une limite quand la fréquence augmente.

En conclusion, ce travail montre que la variation de brillance en fonction de la tension et de la fréquence pour différentes pressions de l'air soumis à la décharge, donne des résultats analogues à ceux obtenus en électroluminescence organique et minérale.

Dans une prochaine Note, nous aurons l'occasion de revenir sur l'effet de la fréquence et de la tension en étudiant les ondes de brillance émises par nos cellules.

(*) Séance du 9 août 1965.

([1]) J. Hoarau, R. Ventre et F. Abetino, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1831.
([2]) J. Hoarau et F. Abetino, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 646.
([3]) G. Destriau, *Phil. Mag.*, 38, 1947, p. 700.
([4]) D. Curie, *J. Phys., Rad.* 14, 1953, p. 510.
([5]) J. Mattler et D. Curie, *Comptes rendus*, 230, 1953, p. 1086.
([6]) A. Bernanose, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 396.

(*Laboratoire de Physique P. C. B.* 1, *Faculté des Sciences, Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Désintégration du hafnium* 183. Note (*) de MM. **Jean Blachot**, **Youssef Motavalledi Nobar** et **Jean Berthier**, présentée par M. Louis Néel.

^{183}Hf, produit par la réaction ^{186}W (n, α) ^{183}Hf, est étudié par spectrométrie β et γ à scintillations et coïncidences. Mise en évidence de raies γ à 140, 165, 210, 280, 320, 405, 465, 610, 720, 820 et 900 keV. Le spectre β montre trois branches d'énergies maximales, 1570 keV (25 %), 1200 keV (50 %) et 650 keV (25 %).

Le hafnium 183 est un noyau mal connu signalé seulement par Gatti et Flegenheimer ([1]) qui ont étudié son rayonnement par la méthode d'absorption. Son étude est difficile à cause de la faible intensité des

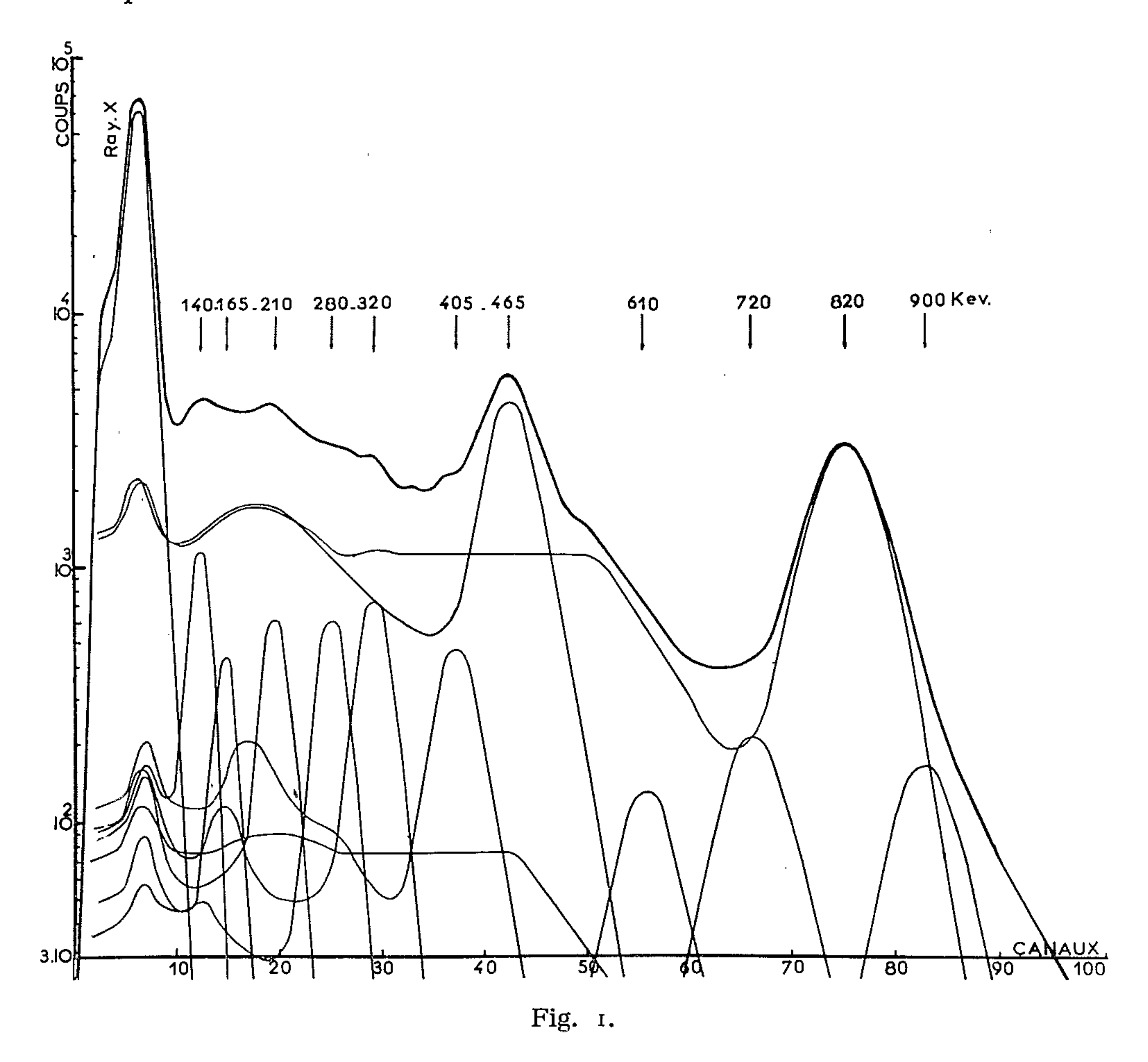


Fig. 1.

sources. Nous présentons ici les résultats d'une étude spectrométrique β et γ par scintillations et coïncidences.

Nous avons irradié le tungstène naturel sous forme de tungstate d'ammonium avec les neutrons rapides de 14-15 MeV produit par un accélérateur Sames de 400 kV du Service des Accélérateurs du Centre

d'Études Nucléaires de Grenoble, le flux sur l'échantillon est d'environ $2.10^{9}\,n.cm^{-2}.s^{-1}$.

^{183}Hf est obtenu par réaction (n, α) à partir de ^{186}W (28,41 %). Parmi les quatre autres isotopes du tungstène, seul ^{184}W donne par réaction (n, α) ^{181}Hf. Sa période (45 jours) très longue par rapport à ^{183}Hf (65 mn)

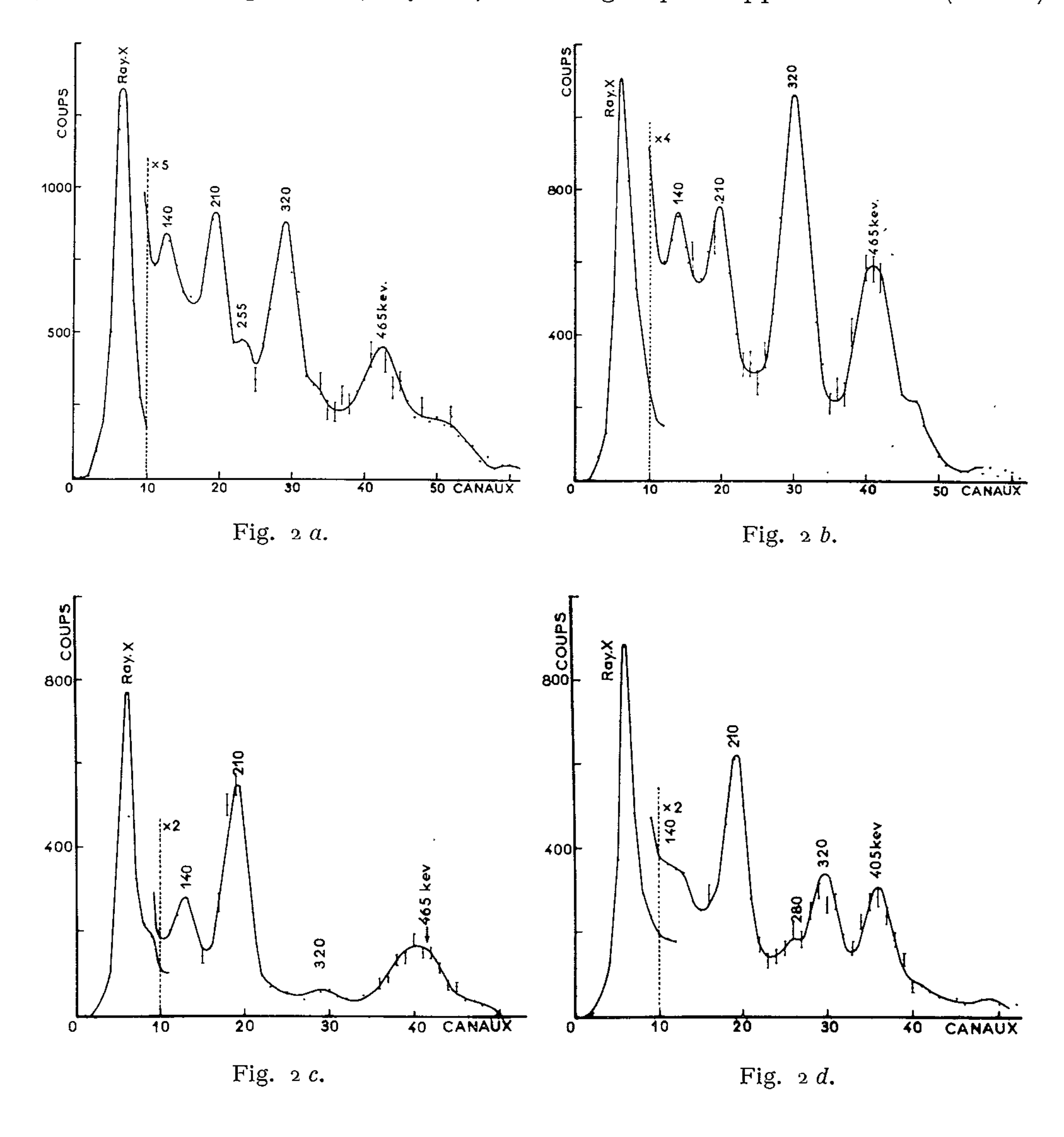


Fig. 2 *a*.

Fig. 2 *b*.

Fig. 2 *c*.

Fig. 2 *d*.

permet de négliger sa contribution (2 h d'irradiation). Toutefois divers isotopes radioactifs du tantale sont formés par réaction (n, p). Il est donc nécessaire de séparer le hafnium du tantale et également du tungstène.

Pour cela, le tungstate d'ammonium est, après irradiation, dissous dans l'eau à 80°C. On ajoute 10 mg de $FeCl_3$ et NH_4OH (10 %). L'hydroxyde de fer entraîne le hafnium et le tantale, la majeure partie du tungstène reste en solution. Après centrifugation, le précipité est dissous dans HF 2 N, puis fixé sur résine Dowex 1 X 8, 200-400 mesh. Le fer qui ne s'absorbe

pas (²) est éliminé par lavage avec HF 2 N, le hafnium est élué par HCl 9 N avec traces de HF (³). Le tantale reste sur la colonne de même que le tungstène entraîné avec le précipité d'hydroxydes.

Nous avons étudié le spectre γ et les spectres de coïncidences γ-γ avec l'installation de spectrométrie γ du laboratoire (⁴). La décomposition du spectre γ (*fig.* 1) fait apparaître 11 transitions principales. Les énergies

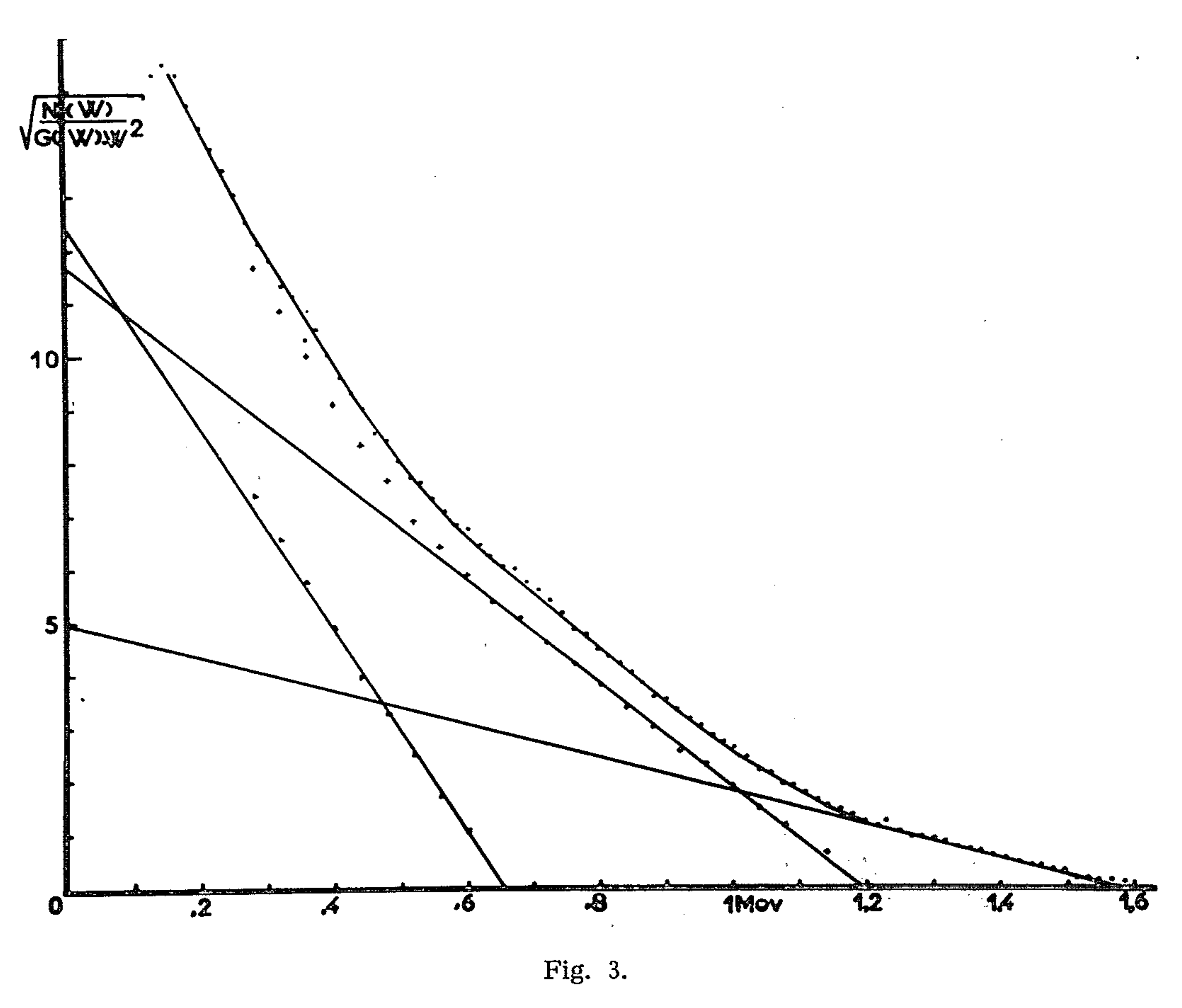


Fig. 3.

(± 5 keV) et les intensités relatives (normalisées sur le γ de 820 keV sont indiquées dans le tableau suivant :

E (keV)	140	165	210	280	320	405	465	610	720	820	900
Intensité γ......	2,2	0,9	2,0	2,9	4,0	4,8	58	2,4	6,0	100	6,2

Nous avons suivi la décroissance des différents pics et nous pouvons donner comme période 65 ± 3 mn; valeur en bon accord avec celle trouvée précédemment (¹). La durée des mesures a été bornée à environ 2 périodes pour éviter l'interférence des rayonnements du noyau descendant, ^{183}Ta de période 5 jours dont l'activité est, de toute manière, très faible. Les figures 2 (*a*, *b*, *c*, *d*), montrent les spectres obtenus en coïncidences avec les γ de 140, 210, 320 et 465 keV. Avant d'interpréter ces spectres

nous avons soustrait de chacun d'eux les coïncidences correspondant aux autres γ qui pouvaient être présents dans la bande d'énergie considérée, centrée sur le pic photoélectrique du γ en question. Par contre, aucune correction n'était nécessaire pour les coïncidences fortuites, tout à fait négligeables vu la faible intensité des sources et le temps de résolution ($2\tau = 20$ ns). Le γ de 820 keV n'apparaît en coïncidence avec aucun et doit probablement aboutir au niveau fondamental.

Nous avons étudié le spectre β avec un détecteur à scintillation (53 AVP et cristal d'anthracène de 6 mm d'épaisseur). Nous avons tenu compte de l'influence des rayons γ absorbés par le cristal, mais nous n'avons pas effectué les corrections de résolution finie. L'analyse de Kurie (*fig.* 3) du spectre ainsi obtenu permet d'identifier trois transitions β dont les énergies maximales et les intensités sont les suivantes : 1570 ± 100 keV (25 %), 1200 ± 100 keV (50 %) et 650 ± 100 keV (25 %).

Ces résultats ne suffisent pas à établir un schéma de désintégration, et l'analogie qu'on peut attendre entre les niveaux de ^{183}Ta et ^{181}Ta ne paraît pas fournir facilement l'interprétation des résultats ci-dessus. Le travail sera continué dans cette voie, en particulier par coïncidences β-γ.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) O. O. GATTI et J. FLEGENHEIMER, *Proc. 2nd U. N. int. conf. P. U. A. E.*, 15, Geneva, 1958, p. 1571.
(2) FARIS, *Anal. Chem.*, U. S. A., 32, 1960, p. 520-522.
(3) KRAUS et MOORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2900.
(4) J. BERTHIER, P. LOCARD, J. C. HOCQUENGHEM et G. GOIN (à paraître).

(*Centre d'Études Nucléaires de Grenoble,*
Laboratoire de Chimie nucléaire,
B. P. 269, *Grenoble, Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle détermination de la surface spécifique des substances hétérogènes en diffusion centrale multiple des rayons X.* Note (*) de M. **Jean-Roger Donati**, présentée par M. Paul Pascal.

Une nouvelle méthode de dépouillement des diagrammes de diffusion centrale multiple des rayons X par les substances hétérogènes permet la détermination de la surface spécifique et le calcul, sans hypothèse sur la structure, d'une longueur caractéristique des hétérogénéités.

Le phénomène de diffusion centrale multiple des rayons X par les substances hétérogènes de structure grossière ou de forte épaisseur peut être décrit, dans l'hypothèse où les diffusions successives sont indépendantes, par un traitement mathématique qui généralise directement celui de la diffusion simple [1].

Soit s une grandeur proportionnelle à l'angle de diffusion, t la distance séparant deux points courants de l'échantillon (supposé isotrope), $p(t)$ la fonction de Patterson de la fluctuation de masse spécifique, normée à l'unité de masse irradiée, $q(t)$ la projection de $p(t)$, définie par

$$q(t) = 2\int_0^\infty p\left(\sqrt{t^2+z^2}\right)dz. \tag{1}$$

En collimation linéaire (fentes infiniment hautes et étroites), la mesure, à la même échelle, de la distribution d'intensité du faisceau incident $I_0(s)$ et de celle du faisceau transmis par l'échantillon $I(s)$ — distributions le long d'un axe normal à la direction de propagation et à la direction de collimation — permet le calcul [[1], [2]] de la fonction

$$q(t) - q(0) = \frac{1}{m\nu}[ma_m + \operatorname{Log} Y(t) - \operatorname{Log} Y_0(t)]. \tag{2}$$

Dans cette relation :

m est la masse de substance diffusante par unité de surface normale à la direction de propagation du faisceau;

ν est une constante fonction du rayonnement utilisé;

$Y_0(t)$ et $Y(t)$ sont respectivement les transformées de Fourier en cosinus de $I_0(s)$ et $I(s)$;

a_m est le coefficient d'absorption massique, défini par

$$\frac{Y_0(0)}{Y(0)} = \exp(ma_m).$$

Par ailleurs, du développement limité de $p(t)$ au voisinage de l'origine

$$p(t) = p(0) + p'(0)\,t + o(t^2),$$

on peut déduire, par la formule (1), celui de $q(t)$ [3] :

$$q(t) = q(0) - p'(0)\,t^2 \operatorname{Log}\frac{t}{L} + o(t^3), \tag{3}$$

où L est une longueur caractéristique des hétérogénéités, et dépendant de l'ensemble des valeurs de $p(t)$.

Le calcul, par la formule (2), de $q(t) - q(0)$ pour les « petites » valeurs de t ($t < 100$ Å) permet donc une détermination de la surface spécifique, qui est proportionnelle à $p'(0)$. Nous avons, à cet effet, utilisé systématiquement un calculateur électronique.

Pour obtenir une précision convenable, il est tout d'abord nécessaire de connaître l'intensité du faisceau diffusé par l'échantillon jusqu'à un angle suffisamment grand. En fait, pour toutes les échelles de structure, à l'exception peut-être des plus fines, la partie observable de ce faisceau dans le domaine des plus grands angles doit suivre, en moyenne, la loi de Porod :

$$s^3 \, \mathrm{I}(s) = \mathrm{Cte}.$$

Il suffit alors de prolonger les intensités mesurées par des valeurs calculées suivant cette loi.

Nous avons évité, d'autre part, le calcul des intégrales de Fourier par les méthodes numériques classiques (méthode des trapèzes ou de Simpson). Celles-ci conduisent, en effet, à remplacer pour chaque valeur de t les fonctions $\mathrm{I}_0(s)\cos(2\pi ts)$ et $\mathrm{I}(s)\cos(2\pi ts)$ par des successions de segments de droites ou d'arcs de paraboles. Le calcul de $q(0) - q(t)$ se fait alors, pour chaque valeur de t, à partir d'une approximation différente des distributions d'intensité. L'erreur ainsi introduite croît avec t.

TABLEAU I.

Valeurs de $\dfrac{q(0) - q(t)}{t^2}$ (en g.cm⁻³.Å⁻¹).

t (Å)	Noir de carbone Vulcan 3.	Graphite nucléaire. Lot n° 1.	Lot n° 2.
10	2,40 10⁻²	0,84 10⁻³	1,03 10⁻³
20	1,95 »	0,72 »	0,86 »
30	1,68 »	0,64 »	0,76 »
40	1,49 »	0,59 »	0,68 »
50	1,35 »	0,55 »	0,62 »
60	1,23 »	0,52 »	0,58 »
70	1,14 »	0,49 »	0,54 »
80	1,06 »	0,46 »	0,51 »
90	0,99 »	0,44 »	0,48 »
100	0,93 »	0,42 »	0,45 »

TABLEAU II.

	Surface spécifique (m²/g). Méthode de Porod.	Diffusion multiple.	L (Å).
Noir de carbone Vulcan 3	71 ± 3	67 ± 3	380 ± 20
Graphite nucléaire. Lot n° 1	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1	960 ± 50
Graphite nucléaire. Lot n° 2	2,2 ± 0,2	2,0 ± 0,2	580 ± 30

Nous avons préféré commencer par décrire au mieux les intensités expérimentales par des formes mathématiques simples (polynomes) et calculer ensuite les transformées exactes des fonctions ainsi construites, en utilisant leur développement en série de puissances croissantes de t : méthode qui a l'avantage de ne pas conduire, comme les intégrations par parties, à des expressions indéterminées pour $t = 0$.

Le calcul proprement dit de la surface spécifique doit commencer par une vérification de la formule (3).

Nous avons tracé pour cela la courbe représentative de la fonction $[q(0) - q(t)]/t^2$, l'axe des ordonnées portant une graduation linéaire et celui des abscisses une graduation logarithmique.

La courbe obtenue doit présenter, pour les petites valeurs de t, une partie linéaire de pente $p'(0)$. On peut alors calculer la longueur L, indépendamment de toute hypothèse sur la structure, et la comparer aux valeurs théoriques associées à divers modèles.

Nous donnons ici un exemple de résultats obtenus par cette méthode sur des échantillons de noirs de carbone et de graphites nucléaires. Ils montrent que les surfaces spécifiques trouvées sont toujours très proches de celles déterminées à partir de l'allure asymptotique de la distribution d'intensité diffusée (méthode de Porod). Les incertitudes communiquées sont déduites expérimentalement des valeurs extrêmes constatées sur une série de 10 échantillons d'épaisseurs différentes de chaque type.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) V. Luzzati *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 643-648.

(2) H. Brusset et J.-R. Donati, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1823.

(3) J.-L. Soule, *J. Phys. Rad.*, supplément au n° 7, 18, 1957, p. 90 A.

(*Centre de Recherches de Chimie de l'École Centrale des Arts et Manufactures, 1, rue Montgolfier, Paris, 3e* et *Centre de Recherches et d'Essais de Chatou, É. D. F.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Constantes de couplage* $^{13}C-H$ *en résonance magnétique nucléaire et angles de valence, dans la série du thiazole*. Note (*) de MM. **Émile-Jean Vincent** et **Jacques Metzger**, transmise par M. Georges Champetier.

Les constantes de couplage de spin nucléaire $J_{^{13}C-H}$ du thiazole et de 20 dérivés alcoylés, halogénés et aminés ont été mesurées. On en déduit des valeurs approchées pour les angles de certaines liaisons du cycle et pour les longueurs des liaisons C—H. On note enfin un certain parallélisme entre l'augmentation du couplage $^{13}C-H$ et la diminution de l'indice de valence libre de l'atome de carbone correspondant.

A la suite d'observations de J. N. Shoolery [1], de nombreux travaux, en particulier ceux de N. Muller [2], ont montré qu'il était possible de relier la constante de couplage de spin nucléaire $J_{^{13}C-H}$ entre un atome d'hydrogène et l'atome de carbone qui le porte, à l'état d'hybridation de cet atome de carbone. La détermination des constantes de couplage pour une même molécule permet ainsi d'atteindre des grandeurs structurales caractéristiques de la géométrie de cette molécule. Ayant mesuré les constantes de couplage $J_{^{13}C-H}$ de la molécule de thiazole et d'un certain nombre de ses dérivés, nous en tirons quelques données structurales fondamentales de cet hétérocycle.

1. Mesures. — La principale difficulté rencontrée dans la mesure des constantes de couplage $J_{^{13}C-H}$ est la faible abondance (1,1 %) de l'isotope ^{13}C à l'état naturel : chaque satellite du signal principal relatif à un proton de la molécule présente une intensité qui n'est que les 5/1000 de celle de ce signal. Le spectromètre Varian A 60 que nous avons utilisé permet cependant d'obtenir ces signaux satellites avec une intensité suffisante pour que leur position soit déterminée sans ambiguïté et avec la même précision que celle du signal principal. Disposant en outre de plusieurs échantillons de thiazoles enrichis (à 57 %) en isotope ^{13}C [3], nous avons pu entièrement confirmer nos attributions. Les résultats de nos mesures sur le thiazole et 20 de ses dérivés alcoylés, halogénés et aminés sont présentés dans le tableau I (numérotage du cycle : S = 1; N = 3).

2. Interprétation des résultats. — *a. Longueurs des liaisons* C—H. — En appliquant au cycle thiazolique (considéré comme aromatique) la relation (1), établie pour le benzène, entre la constante de couplage $^{13}C-H$ et la longueur r_{C-H} de la liaison (2), nous obtenons, pour les trois liaisons C—H du thiazole, les valeurs suivantes :

$$(1)\qquad \begin{cases} r_{C_2-H} = 1,07_2\ \text{Å}, \\ r_{C_4-H} = 1,08_3\ \text{Å}, \\ r_{C_5-H} = 1,08_1\ \text{Å}. \end{cases} \qquad r_{C-H} = 1,1597 - 4,17.10^{-4}\ J_{^{13}C-H};$$

TABLEAU I.

Constantes de couplage $J_{^{13}C-H}$ (en hertz), pour les positions 2, 4 et 5 du cycle thiazolique.

	J_{C_2-H}	J_{C_4-H}	J_{C_5-H}		J_{C_2-H}	J_{C_4-H}	J_{C_5-H}
Thiazole......	210,0	184,2	189,0	Cl-2..........	–	189,0	189,0
Me-2..........	–	183,8	187,5	Cl-4..........	214,0	–	194,0
Me-4..........	212,0	–	185,5	Cl-5..........	214,5	190,0	–
Me-5..........	212,5	183,5	–	Br-2..........	–	191,2	192,2
Di-Me-2.4......	–	–	183,0	Br-5..........	212,0	190,2	–
Di-Me-2.5......	–	179,5	–	Di-Cl-2.4......	–	–	193,0
Di-Me-4.5......	208,0	–	–	Di-Br-2.4......	–	–	194,0
i-Pr-2 *t*-Bu-4...	–	–	182,0	Di-Br-2.5......	–	192,5	–
Di-*t*-Bu-2.4....	–	–	181,0	Cl-2 Br-5......	–	191,5	–
Amino-2......	–	183,2	190,0				
Di-Meamino-2.	–	182,0	190,0				
Pipéridino-2...	–	184,6	190,0				

b. Angles des liaisons. — B. Dischler [4] a récemment proposé une relation entre la constante de couplage $J_{^{13}C-H}$ d'un proton lié à un atome de carbone sp^2 homo- ou hétérocyclique et les angles (interorbitaux η et internucléaires ξ) des trois liaisons issues de cet atome de carbone. La constante $J_{^{13}C-H}$ permet en effet d'atteindre la fraction ρ_{C-H} d'orbitale s de l'atome de carbone qui intervient dans la formation de l'orbitale hybride sp^2 que cet atome échange avec l'atome d'hydrogène :

$$J_{^{13}C-H} = 500\,\rho_{CH}. \qquad (2)$$

En tenant compte des effets d'hétéroatomes du soufre et de l'azote (déduits des spectres du thiofène et de la pyridine) on peut déduire de la valeur de ρ_{CH} les valeurs des paramètres d'hybridation ρ_{CX} et ρ_{CY} relatifs aux deux autres orbitales échangées par l'atome de carbone avec ses voisins X et Y dans le cycle et, de là, calculer une valeur probable η_{XY} de l'angle interorbital XCY. Une relation établie par Dischler [4] permet enfin de relier l'angle internucléaire ξ_{XY} à l'angle interorbital η_{XY} correspondant.

Appliquée au cas du thiazole, cette série de relations conduit aux valeurs suivantes des angles de liaisons de cet hétérocycle (tableau II) :

TABLEAU II.

Angles (en degrés) interorbitaux (η_{XY}) et internucléaires (ξ_{XY}) calculés pour l'hétérocycle thiazole.

	Angle interorbital.	Angle internucléaire.		Angle interorbital.	Angle internucléaire.
SC_2H.......	121,6	132,4	NC_4C_5.......	120,3	114,8
NC_2H.......	118,5	115,0	C_4C_5H......	116,8	105,7
SC_2N.......	119,9	112,6	SC_5H.......	123,6	143,4
NC_4H.......	125,6	154,4	C_4C_5S.......	119,6	110,8
C_5C_4H......	114,3	91,8			

Notons également que les constantes de couplage observées pour le thiazole sont bien du même ordre que celles que permet de calculer la règle empirique de E. R. Malinowsky [(5), (6)] (tableau III) :

TABLEAU III.

Constantes de couplage $J_{^{13}C-H}$ *du thiazole, calculées par la règle de Malinowsky* [(5), (6)] *et mesurées expérimentalement.*

	$J_{^{13}C-H}$ calculé.	$J_{^{13}C-H}$ observé.
Position 2	206,5	210,0
» 4	188,0	184,2
» 5	188,0	189,0

3. CONCLUSIONS. — Les éléments de géométrie ainsi déterminés ne sont que grossièrement approchés, ils peuvent cependant servir de base pour le calcul de la répartition électronique de l'hétérocycle thiazole par des méthodes évoluées (7). Les diagrammes moléculaires qui ont déjà été établis [(8), (9), (10)] par la méthode H. M. O. permettent d'observer, pour la plupart des composés étudiés, une certaine relation entre la constante de couplage $J_{^{13}C-H}$ relative à un atome de carbone du cycle et l'indice de valence libre calculé pour cet atome : une augmentation de la constante de couplage est généralement accompagnée d'une diminution de l'indice de valence libre.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) J. N. SHOOLERY, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1427.
(2) N. MULLER et D. E. PRITCHARD, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 768.
(3) J. A. BRAUN, *Thèse Sciences*, Marseille, 1964.
(4) B. DISCHLER, *Z. Naturforsch.*, 19 *a*, 1964, p. 887.
(5) E. R. MALINOWSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4479.
(6) K. TORI et T. NAKAGAWA, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 3163.
(7) E. J. VINCENT, Travaux non publiés.
(8) E. J. VINCENT et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2039.
(9) J. VITRY et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1784.
(10) M. ROCHE, *Diplôme Sciences*, Marseille, 1965.

(*Département de Chimie organique, Faculté des Sciences de Marseille, Section Saint-Jérôme, Traverse de la Barasse, Marseille,* 13e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse itérative, sur calculateur électronique, des spectres de résonance magnétique nucléaire.* Note de MM. **Bernard Braillon** et **Jacques Barbet**, transmise par M. Georges Champetier.

Un programme pour calculateur de capacité modérée est décrit, qui détermine les constantes d'écran et de couplage dont dépend un spectre de R. M. N., en comparant les fréquences expérimentales de certaines de ses raies avec celles d'un spectre calculé, amélioré par itérations successives. Ce programme a permis l'analyse du spectre A_4B_2 de la cyclobutanone.

Mis à part l'emploi, limité à certains cas simples, de méthodes directes, les constantes moléculaires d'écran et de couplage dont dépend un spectre expérimental donné de résonance magnétique nucléaire doivent être déterminées par approximations successives : un spectre est calculé à partir de valeurs d'essai des constantes; puis une méthode appropriée permet de déterminer les corrections à apporter à ces valeurs, en comparant le spectre calculé au spectre expérimental; un nouveau spectre est calculé à partir de ces valeurs améliorées et le procédé est répété jusqu'à convergence. Pour une raison de précision instrumentale il est souhaitable que la valeur numérique des fréquences soit utilisée dans les comparaisons successives, un rôle de contrôle (nécessaire) restant réservé aux intensités.

La méthode employée ici est basée sur l'emploi des dérivées des fréquences par rapport à chacune des constantes moléculaires. Ces dérivées sont très simplement évaluées par la théorie des perturbations et l'un de nous a déjà utilisé cette possibilité pour l'ajustement final d'un spectre $A_3B_2C_3$ (1). En voici le principe :

L'hamiltonien représentant l'énergie du système de spins dans le champ magnétique H_0, de même direction que Oz, mais de sens opposé, s'écrit

$$\mathbf{H} = h\left(\sum_i \nu_i \mathbf{I}_i^z + \sum_{i<j} J_{ij} \vec{\mathbf{I}}_i . \vec{\mathbf{I}}_j\right).$$

Dans cette expression ν_i est la fréquence de Larmor du noyau i, compte tenu de l'effet d'écran dans la position occupée, J_{ij} la constante de couplage entre spins i et j, $\vec{\mathbf{I}}_i$ et $\vec{\mathbf{I}}_i^z$ le spin du noyau i et sa composante suivant Oz (en unités $h/2\pi$).

Si E_k et $|\psi_k)$ sont les valeurs propres et états propres de $\mathbf{H}$, le spectre sera constitué des raies de fréquence

$$\nu_{k'k''} = \frac{E_{k'} - E_{k''}}{h}$$

et d'intensité relative

$$I_{k'k''} = (\psi_{k''} | \mathbf{I}^+ | \psi_{k'})^2,$$

où $\mathbf{I}^+ = \mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y$, $\mathbf{I}^x$ et $\mathbf{I}^y$ étant les composantes du spin total suivant Ox et Oy.

On peut écrire d'une façon générale :

$$h^{-1}\mathbf{H} = \sum_l p_l \mathbf{H}_l, \tag{1}$$

où les $\mathbf{H}_l$ sont des matrices numériques et les p_l des combinaisons linéaires des constantes ν_i et J_{ij}. Des considérations classiques [2] (symétrie, équivalence magnétique, grands déplacements chimiques relatifs) permettent, suivant le système de spins étudié, de réduire notablement le travail numérique nécessaire, grâce au choix d'une base par rapport à laquelle les matrices représentant les opérateurs $\mathbf{H}$ et $\mathbf{I}^+$ se trouvent factorisées en sous-matrices de degré moindre. Une extension de ces considérations [3] permet de faire apparaître les paramètres p_l appropriés et de donner aux matrices $\mathbf{H}_l$ et $\mathbf{I}^+$ des formes particulièrement simples.

A l'hamiltonien correspondant aux valeurs des paramètres pour lesquelles le spectre a été calculé, nous ajoutons maintenant la perturbation correspondant à un accroissement δp_l de l'un des paramètres. L'hamiltonien devient donc

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H} + h\mathbf{H}_l\,\delta p_l$$

et ses valeurs propres deviennent, au premier ordre en δp_l (méthode des perturbations) :

$$E'_k = E_k + (\psi_k|\,h\mathbf{H}_l p\delta_l\,|\psi_k)$$

qu'on peut identifier à

$$E'_k = E_k + \frac{\partial E_k}{\partial p_l} p\delta_l,$$

en posant

$$\frac{\partial E_k}{\partial p_l} = h(\psi_k|\,\mathbf{H}_l\,|\psi_k),$$

les dérivées des fréquences s'en déduisent :

$$h\frac{\partial \nu_{k'k''}}{\partial p_l} = \frac{\partial E_{k'}}{\partial p_l} - \frac{\partial E_{k''}}{\partial p_l}.$$

En raison de la faible capacité du calculateur I. B. M. 650 actuellement utilisé, le programme (baptisé SuPERMAN, pour SPEctre de Résonance MAgnétique Nucléaire) a dû être scindé en un certain nombre de phases dont voici l'organisation :

a. Introduction des matrices $\mathbf{H}_l$ et des valeurs des paramètres p_l; le nombre de ces derniers est actuellement limité à 9.

b. *Phase* 1 : Diagonalisation des matrices $\mathbf{H}$ par la méthode de Jacobi, sous une forme adaptée à la faible capacité du calculateur. Leur degré est actuellement limité à 6. Ceci permet de traiter tous les systèmes contenant quatre spins 1/2 ou moins, ainsi que des systèmes particuliers en contenant plus, grâce aux factorisations citées plus haut.

c. *Phase* 2 : Calcul des dérivées $h^{-1}(\partial E_k/\partial p_l)$.

d. Introduction des matrices $\mathbf{I}^+$. Comme les matrices $\mathbf{H}_l$ ces données sont propres à chaque système de spins. La constitution d'une « bibliothèque » de telles données est en cours. Les résultats qui ont déjà été publiés peuvent être utilisés à cet effet, bien que, trop souvent, les matrices $\mathbf{I}^+$ n'y soient pas données.

e. Phase 3 : Calcul des fréquences ν_{calc}, intensités et dérivées des fréquences. Seules les raies d'intensité supérieure à une limite spécifiée à l'avance sont retenues.

f. Phase 4 : Rangement des résultats par fréquences croissantes.

g. Introduction d'un certain nombre de fréquences expérimentales ν_{exp} identifiées aux fréquences ν_{calc} correspondantes. Un poids statistique peut leur être affecté. Leur nombre est limité par la sensibilité du spectromètre d'une part, sa résolution (ou la largeur naturelle des raies) d'autre part.

h. Phase 5 : Résolution, par moindres carrés, du système surdéterminé d'équations $\nu_{\text{exp}} = \nu_{\text{calc}} + \sum_l (\partial\nu/\partial p_l)\,\delta p_l + p_0$ dont les inconnues sont la position p_0 de l'origine théorique des déplacements chimiques sur l'échelle des fréquences expérimentales et les corrections δp_l à apporter aux paramètres. Ces corrections sont ajoutées aux valeurs initiales des paramètres et le calcul est repris en (*a*).

Le fractionnement du programme en plusieurs phases, imposé par la capacité du calculateur, permet en contrepartie une grande souplesse d'emploi : la liste des fréquences expérimentales introduites en (*g*) peut être ainsi allongée d'une itération à l'autre, au fur et à mesure que l'accord entre spectres calculé et expérimental progresse. On peut aussi, tout particulièrement en début d'analyse, corriger les résultats de la phase 5 du calcul pour tenir compte de renseignements divers tels que : comparaison avec les valeurs connues des paramètres p_l pour des molécules de structure voisine, relations basées sur des invariants matriciels ([4]), etc.

Indiquons enfin que ce programme peut également être employé à l'analyse des spectres de double résonance. En effet l'hamiltonien $\mathbf{H}$, ici évalué dans le système tournant à la fréquence du champ perturbant d'amplitude $2H_2$, peut être mis sous la forme (1); il suffit d'adjoindre le paramètre $p_l = \gamma H_2/2\pi$ à ceux déjà considérés, γ étant le rapport gyromagnétique des noyaux perturbés ([5]).

Le spectre, à 60 MHz, du système A_4B_2 ([6]) de la cyclobutanone (symétrie $\mathcal{C}_{2v}$) a été analysé à l'aide de ce programme et les différentes constantes d'écran et de couplage ainsi déterminées :

$$\nu_B - \nu_A = 63{,}33\ \text{Hz},$$
$$J_{AB} = +10{,}02\ \text{Hz},\quad J_A = -17{,}54\ \text{Hz},\quad J''_A = +4{,}2\ \text{Hz},$$
$$J'_{AB} = +6{,}35\ \text{Hz},\quad J'_A = -2{,}96\ \text{Hz},\quad J_B = -11{,}07\ \text{Hz}.$$

L'erreur à craindre est estimée $\pm$ 0,05 Hz, sauf pour J''_A, où elle est de l'ordre de $\pm$ 0,5 Hz.

Une inversion simultanée du signe de toutes les constantes de couplage, l'échange de J_{AB} et J'_{AB} ou celui de J_A et J'_A (couplages géminal et trans-annulaire *trans*) n'altèrent pas le spectre. La comparaison avec les valeurs et signes connus pour ces constantes dans des cas analogues permet de lever ces indéterminations. Un compte rendu détaillé de cette analyse sera publié par ailleurs ([3]).

Nous avons eu connaissance, à l'issu de ce travail, d'un programme développé indépendamment sur le même principe par d'autres auteurs ([7]).

([1]) B. Braillon, *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 497.
([2]) *Voir* par exemple : J. A. Pople, W. G. Schneider et H. J. Bernstein, *High resolution nuclear magnetic resonance*, Mc Graw Hill, 1959, p. 113.
([3]) B. Braillon, Communication à la réunion de la Société chimique de France, Dijon, 26 mai 1965 (à paraître).
([4]) D. R. Whitman, *J. Mol. Spectroscopy*, 10, 1963, p. 250.
([5]) J. D. Baldeschwieler et E. W. Randall, *Chem. Rev.*, 81, 1963, p. 81.
([6]) Notation de P. Diehl et J. A. Pople, *Mol. Phys.*, 3, 1960, p. 557.
([7]) S. Castellano et A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 3863.

(Laboratoire de Chimie générale
et *Laboratoire de Mathématiques appliquées,*
Faculté des Sciences, Caen, Calvados.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interaction entre la thionine et l'acide éthylènediamine tétraacétique en solution aqueuse.* Note de MM. **Jean Faure, Roland Bonneau** et **Jacques Joussot-Dulien**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Les acides aminopolycarboxyliques tels que les acides éthylènediamine tétraacétique et nitrilotriacétique, sont beaucoup mieux connus pour leur propriété chelatante que pour leurs propriétés réductrices. Leur pouvoir réducteur particulier se manifeste cependant très nettement dans le cas de la photoréduction des colorants thiazines en solution aqueuse, où le rendement quantique de la réaction photochimique approche de l'unité. Dans les mêmes conditions de concentrations et d'éclairement, les réducteurs usuels tels que le glucose ou l'alcool isopropylique sont peu réactifs.

Il est admis actuellement que, lors de la photoréduction des thiazines, l'espèce chimique réactive du colorant, est la molécule à l'état triplet [(1), (2), (3)]. On peut se demander si le rôle particulier des acides aminopolycarboxyliques ne provient pas d'une préassociation des réactifs dans la solution.

Dans le cas du système thionine EDTA, la réactivité photochimique maximale est observée lorsque le pH de la solution est voisin de 7 (4). Le colorant, à l'état fondamental, est alors sous la forme d'un cation monovalent que nous désignerons par TH^+ et l'EDTA est principalement sous les formes ioniques H_3Y^- et H_2Y^{-2} en désignant par Y le squelette non protoné de la molécule. On remarquera que ces conditions sont favorables à la formation d'associations fortes entre les ions moléculaires de charge différente.

Données spectroscopiques. — Le spectre d'absorption de la thionine en solution aqueuse, montre une large bande dont le maximum est situé vers 6 000 Å. Cette bande reste inchangée lorsqu'on fait varier le pH entre 3 et 9. L'addition d'EDTA ne modifie ni le spectre d'absorption, ni le spectre de fluorescence du colorant. Ces résultats semblent exclure l'existence d'associations moléculaires thionine-EDTA. Il faut cependant noter que la photoréduction du colorant correspond à l'apport de deux électrons et d'un proton sur l'atome d'azote du cycle dont le doublet n'est pas conjugué avec les électrons du cycle. Une association moléculaire mettant en jeu ce doublet pourrait échapper à une détection spectroscopique.

Partage du colorant entre deux phases non miscibles. — Nous avons cherché à mettre en évidence l'existence éventuelle d'associations moléculaires par une méthode de partage du colorant entre deux phases liquides non miscibles. Après plusieurs essais de partage du colorant entre l'eau et un solvant organique, nous avons retenu le système chlorhydrate de

thionine-eau-nitrobenzène. Le pH de la solution aqueuse était fixé à 7. Nous avons ajouté à la solution $7,5.10^{-3}$ mole de nitrate de potassium, de manière à obtenir un coefficient de partage du colorant entre les deux phases, voisin de 1. La concentration du colorant dans la phase organique avant partage, était de l'ordre de 10^{-5} mole et nous avons fait varier la concentration de l'EDTA dans la phase aqueuse entre 10^{-2} et 10^{-1} mole.

Les mélanges thiazines-EDTA étant sensibles à la lumière, la préparation des solutions, leur agitation et le prélèvement des échantillons pour l'analyse, ont été effectués à l'obscurité. Les concentrations ont été mesurées par colorimétrie.

Nous avons obtenu les résultats indiqués dans le tableau suivant, où A_0 et A sont respectivement les densités optiques des solutions organiques avant et après partage. En l'absence de toute substance susceptible de s'associer avec la thionine dans la phase aqueuse, le rapport $(A_0 - A)/A$ mesure le coefficient de partage du colorant entre les deux phases.

EDTA ($M/1.10^2$).	A.	$A_0 - A$.	$\frac{A_0 - A}{A}$
Néant	1,277	1,248	0,97
1,2	1,225	1,300	1,06
3	1,160	1,365	1,17
4,8	1,140	1,385	1,21
6	1,115	1,410	1,26
7,2	1,130	1,395	1,23
8,4	1,127	1,398	1,24
9,6	1,110	1,415	1,28
10,8	1,100	1,425	1,29
12,0	1,110	1,415	1,28

L'addition d'EDTA modifie ce rapport. Son influence est cependant faible puisqu'il faut des concentrations en EDTA 10^4 fois plus grandes que celle en colorant pour provoquer une variation de 30 % du partage. Si l'on doit attribuer cette variation à la formation d'un complexe 1 : 1 on calcule une constante d'association de l'ordre de 10. Il s'agit plus vraisemblablement d'une interaction non spécifique dont on peut tenir compte d'une manière générale, par les coefficients d'activité des espèces ioniques en présence dans la solution.

Pour vérifier ce point, nous avons répété les mesures en utilisant le chelate de baryum, Ba EDTA au lieu du sel de sodium Na_2EDTA. La constante de stabilité du chelate est suffisamment élevée pour qu'en solution, la concentration en EDTA libre, soit très faible. Dans ces conditions la réaction photochimique n'a plus lieu. Néanmoins, les résultats des mesures de partage sont tout à fait comparables à ceux indiqués dans le tableau en présence d'EDTA libre.

Nous avons effectué des mesures analogues en remplaçant la thionine par le perchlorate de bleu de méthylène et le nitrobenzène par du chloro-

forme. Le pH de la solution aqueuse a été fixé à 10, qui correspond au pH de réactivité maximale du bleu de méthylène. Aux erreurs d'expérience près, le rapport $(A_0 - A)/A$ ne varie pas lorsqu'on ajoute de l'EDA dans la phase aqueuse.

On peut donc conclure, que l'EDTA et la thionine ne forment probablement pas d'association stable en solution aqueuse. Cependant, nous avons mis en évidence une interaction faible, mais non spécifique qui a vraisemblablement pour origine la formation de liaisons hydrogène entre les espèces ioniques en présence. Dans le cas du bleu de méthylène, dont les atomes d'azote des groupements aminés sont complètement méthylés, les liaisons hydrogène sont apparamment peu importantes.

Il serait intéressant de pouvoir montrer maintenant que cette interaction lâche correspond à une structuration d'ions EDTA autour de la molécule de thionine comme c'est probablement le cas pour les molécules d'eau (5); le rôle particulier des acides aminopolycarboxyliques en tant que réducteur, se trouverait ainsi expliqué.

(1) G. Hatchard et C. A. Parker, *Trans. Faraday Soc.*, 57, n° 463, Part 7, 1961.
(2) G. Oster, N. Wotherspoon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4836.
(3) J. Faure, *Thèse Doctorat ès sciences*, Bordeaux, 1965.
(4) J. Joussot-Dubien et J. Faure, *J. Chim. Phys.*, 1963, p. 1214.
(5) P. Mukerjee et A. K. Ghosh, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 193.

(*Département de Chimie physique,*
Faculté des Sciences, Bordeaux-Talence, Gironde.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Polarographie et réduction électrochimique en milieu acide du (difuroyl-2) méthane à 25°C dans un mélange eau-tétrahydrofuranne à 30 % de tétrahydrofuranne.* Note (*) de MM. **Claude Caullet**, **Gérard Laur** et **Alain Nonat**, transmise par M. Georges Champetier.

Le (difuroyl-2) méthane est réduit sur microélectrode à gouttes de mercure en milieu de pH < 4,5 dans un solvant à 30 % de tétrahydrofuranne par un processus rapide qui met en jeu un électron et un proton. La réduction électrochimique préparative conduit à un nouveau pinacol.

1. Polarographie. — Nous avons étudié les diverses formes de courbes intensité-potentiel obtenues sur microélectrode à gouttes de mercure, avec une électrode de référence au calomel saturée (ECS), en polarographiant à 25°C des solutions 10^{-3} M de (difuroyl-2) méthane (DFM), préparé en laboratoire ([4]), dans un solvant à 30 % de tétrahydrofuranne (THF), contenant $NaClO_4$ M et un tampon M/10. Nous avons rappelé dans un précédent travail [([1]), ([3])] les conditions de validité de l'indication d'une électrode de verre dans un tel solvant, ainsi que les notations employées.

Les résultats observés sont analogues à ceux que nous avons obtenus dans le cas du (dithénoyl-2) méthane ([3]) :

— *En milieu de* pH < 4,5, une seule vague dont la hauteur est proportionnelle à [DFM]. L'analyse logarithmique $E = f[\log(i_l - i)/i]$ donne une droite de pente 0,055; l'étude des variations du potentiel de demi-vague en fonction du pH conduit à une pente $\Delta(E_{1/2})/\Delta(\text{pH}) = 0{,}058$. Une coulométrie à un potentiel contrôlé correspondant au palier supérieur de la vague nous indique, par intégration de la courbe intensité-temps, que le nombre d'électrons mis en jeu par molécule de DFM est $n = 1$. Il résulte de ceci qu'en milieu acide, la réduction électrochimique de DFM évolue suivant un système rapide, analogue à celui proposé par de nombreux auteurs [*voir* ([2])] pour d'autres cétones :

(A) $C_4H_3O{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}C_4H_3O + H^+ + e \rightleftharpoons C_4H_3O{-}\dot{C}(OH){-}CH_2{-}CO{-}C_4H_3O$

avec formation ultérieure d'un pinacol par dimérisation du radical (A).

— *Pour des* pH *compris entre* 4,5 *et* 9,5, deux vagues successives sont observées, la première étant de même nature que la vague unique en milieu très acide, la seconde étant vraisemblablement cinétique ($E_{1/2}$ pratiquement indépendant du pH, courant-limite fonction du pH).

— *En milieu très alcalin* (pH > 10) on n'observe plus à nouveau qu'une seule vague qui correspond à un système lent à deux électrons, suivant

$$\text{(furyl-2)}-CO-CH_2-CO-\text{(furyl-2)} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons \text{(furyl-2)}-C(H)(OH)-CH_2-CO-\text{(S-cycle)}$$

Le tableau suivant rassemble les résultats :

pH.	$E_{1/2}$ 1re vague (V/ECS).	$E_{1/2}$ 2e vague (V/ECS).	pH.	$E_{1/2}$ 1re vague (V/ECS).	$E_{1/2}$ 2e vague (V/ECS).
2,05	—0,93	-	8,99	—1,34	—1,52
2,57	—0,96	-	9,54	—1,37	—1,52
3,97	—1,06	-	10,30	—1,44	-
4,70	—1,10	—1,44			
5,78	—1,16	—1,47	11,48	—1,62	-
6,87	—1,22	—1,49	11,50	—1,63	-
8,29	—1,30	—1,50			

2. Réduction électrochimique préparative en milieu acide. — Nous avons réduit sur cathode de mercure agitée des solutions de pH < 4,5, en atmosphère d'azote, identiques aux solutions utilisées pour l'étude polarographique, en fixant le potentiel contrôlé de la cathode à une valeur correspondant au palier supérieur de la vague, et en poursuivant l'opération jusqu'à courant résiduel constant. Une électrolyse préalable élimine les impuretés réductibles à ce potentiel, avant introduction de DFM. En cours d'électrolyse, la solution jaunit progressivement et se trouble en fin d'opération.

Après évaporation sous vide du THF, la solution est filtrée et extraite au benzène. Le solide sur filtre est repris par un mélange eau-THF (30 %), le THF évaporé sous vide, et la solution filtrée extraite de nouveau par le benzène.

Par évaporation lente, la liqueur benzénique laisse déposer des cristaux, recristallisables dans l'éthanol absolu. On obtient des aiguilles blanches fondant à 185°C (Koffler) auxquelles nous attribuons la formule

$$\text{(B)} \quad \begin{array}{l} \text{(furyl-2)}-C(OH)-CH_2-CO-\text{(furyl-2)} \\ \quad\quad\quad\; | \\ \text{(furyl-2)}-C(OH)-CH_2-CO-\text{(furyl-2)} \end{array}$$

(tétra (furyl-2')-1.3.4.6 hexanedione-1.6 diol-3.4),

résultat de la dimérisation de (A).

Analyse : $C_{22}H_{18}O_8$, calculé %, C 64,38; H 4,42; trouvé %, C 64,30; H 4,43.

Le spectre infrarouge de (B), en pastille de KBr, nous donne des résultats analogues à ceux observés dans le cas du (dithénoyl-2) méthane ([4]), en

particulier : bande OH très intense à 3 450 cm^{-1}, CH_2 à 2 875 cm^{-1} et 2 940 cm^{-1}, bande C=O à 1665 cm^{-1}, dont la fréquence est nettement plus élevée que celle du C=O de DFM (1620 cm^{-1}); ceci est expliqué par le fait que dans DFM, qui est sous forme monoénol [5], C=O est conjugué doublement avec le noyau furanne et avec C=C, alors que dans (B) ne subsiste que la conjugaison avec le noyau.

Jusqu'à présent, nos tentatives pour déshydrater (B), comme nous l'avions fait pour le produit de réduction du (dithénoyl-2) méthane [3], sont restées vaines.

(*) Séance du 18 août 1965.

(1) HARRIS et LEVINE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3360.
(2) C. CAULLET, J. M. BESSIN et J. C. BODARD, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1848.
(3) C. CAULLET, *Thèse*, Faculté des Sciences de Paris, 1965.
(4) C. CAULLET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2457.
(5) J. ARSÈNE, *Thèse C. N. A. M.*, 1965.

(Laboratoire de Chimie analytique de l'Institut Nationale Supérieur de Chimie industrielle de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de composés macromoléculaires à structure en étoile.* Note de Mme **Danielle Decker** et M. **Paul Rempp**, transmise par M. Georges Champetier.

Des molécules de polystyrène « en étoile » à nombre de branches élevé sont obtenues grâce à la copolymérisation de chaînes ω-carbanioniques de polystyrène avec une faible quantité de divinylbenzène.

L'étude de macromolécules présentant une topochimie particulière (polymères en échelle, en peigne, en étoile) suscite un intérêt grandissant et de nombreux travaux visent à perfectionner les méthodes de préparation de telles molécules.

Dans le domaine des polymères en étoile, le but recherché est l'obtention de molécules homopolymères constituées de n branches linéaires et autant que possible identiques, toutes réunies entre elles par une de leurs extrémités.

Le développement des techniques de polymérisation anionique a ouvert de nouvelles possibilités pour la synthèse de tels produits et la méthode habituellement utilisée est la suivante [(1) à (3)] : Des chaînes polymériques ω-carbanioniques sont mises en présence d'un composé micromoléculaire polyfonctionnel susceptible de réagir par chacune de ses fonctions avec une chaîne macromoléculaire et de la fixer. Les fluctuations en longueur des branches sont assez faibles, mais le nombre de branches constituant la molécule en étoile est limité par la fonctionnalité du réactif micromoléculaire.

Nous avons étudié et mis au point une nouvelle méthode permettant d'accéder à des molécules polymériques « en étoile », et qui permet de pallier cet inconvénient. Au lieu d'utiliser une réaction de désactivation par un agent polyfonctionnel, nous avons fait réagir sur les carbanions terminaux un monomère divinylique : il s'agit donc d'une réaction de copolymérisation.

L'électroaffinité du divinylbenzène est voisine de celle du styrène; la polymérisation de chacun de ces deux monomères peut donc être amorcée par les carbanions de l'autre. Toutefois l'amorçage de la polymérisation du styrène par les carbanions du divinylbenzène est plus lent que ne l'est la réaction opposée. La polymérisation du divinylbenzène, amorcée par un composé organométallique conduit à un produit insoluble, réticulé. Mais on pouvait espérer que l'introduction de faibles quantités de ce monomère dans une solution de polystyrène « vivant » monocarbanionique conduirait à un polymère soluble, formé d'un noyau de polydivinylbenzène réticulé réunissant un grand nombre de chaînes linéaires de polystyrène, toutes identiques entre elles. Cet espoir n'a pas été déçu.

Nous avons procédé de la façon suivante : la polymérisation du styrène est amorcée, en milieu THF, par le phénylisopropylpotassium (ou par le

butyllithium en milieu toluène). Un prélèvement effectué sur la solution rouge de polystyrène « vivant » permet, après précipitation et séchage, de déterminer par diffusion de la lumière la masse moléculaire moyenne des chaînes de polystyrène. L'introduction dans le milieu réactionnel de quelques gouttes de divinylbenzène, pur ou dilué par du THF, s'accompagne d'un changement immédiat de la coloration, qui traduit l'amorçage de la polymérisation du divinylbenzène par les carbanions du styrène. Si l'on ajoute ensuite du styrène, ou si la solution de divinylbenzène contient une certaine proportion de ce monomère, le milieu réactionnel reprend peu à peu la teinte rouge orange caractéristique des carbanions styryle.

Après désactivation par quelques gouttes de méthanol, les polymères obtenus ont été précipités de leurs solutions, filtrés, lavés et séchés, et leurs masses moléculaires déterminées par diffusion de la lumière, en solution benzénique. Les résultats obtenus ont été portés au tableau ci-dessous :

N°	Promoteur.	M_w PS départ.	Addition.	M_w produit final.	$\frac{M_w \text{ final}}{M_w \text{ PS}}$.
1316...	φ-isopropyl K	26 100	DVB dilué dans THF	420 000	16
1352...	BuLi	32 000	DVB pur	76 000	2,4
1350...	φ-isopropyl K	99 000	DVB + Strène (1/1)	335 000	3,4
1375...	»	23 200	DVB + Styr. + THF	180 000	7,7
1385...	»	11 700	»	261 000	22,3
1379...	»	33 800	»	314 000	9,3
1334...	»	17 400	DVB pur, puis Styr.	121 000	7

Tous les produits que nous avons obtenu demeurent solubles dans les solvants du polystyrène.

On constate que la masse moléculaire du produit final est toujours largement supérieure à celle du PS de départ (jusqu'à 22 fois plus grande). Les chaînes de PS sont donc réunies en grand nombre autour d'un petit noyau de polydivinylbenzène réticulé qu'elles maintiennent en solution.

Le nombre moyen de chaînes ainsi associées dépend de la quantité de divinylbenzène mise en jeu. Il convient de remarquer que, même pour les échantillons de masse élevée, la variation angulaire de l'intensité de la lumière diffusée est pratiquement nulle. Les résultats de diffusion de la lumière confirment donc la structure en étoile des molécules de polystyrène, le nombre de branches associées pouvant être élevé.

Des études concernant la polydispersité des échantillons obtenus et la morphologie de leurs molécules « en étoile » sont en cours.

(1) F. Wenger, S. P. S. Yen, *Amer. Chem. Soc.*, Preprints, 3, n° 1, march 1962, p. 162.
(2) T. Altares Jr., D. P. Wyman, V. R. Allen, *J. Polymer Sc.*, A, 2, 1964, p. 4533.
(3) S. P. S. Yen, *Makromol. Chem.*, 81, 1965, p. 152.
(4) M. Morton, T. E. Helminiak, S. D. Gadkary, F. Bueche, *J. Polymer Sc.*, 57, 1962, p. 471.
(5) T. A. Orofino, F. Wenger, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 566.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Extraction de quelques acides par des amines aliphatiques.* Note (*) de MM. **Henry Brusset**, **Raymond Hamelin** et **Luis Matutano**, transmise par M. Paul Pascal.

L'extraction de leurs solutions aqueuses des acides HCl, HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3CO_2H, HCO_2H par la trilaurylamine comprend une neutralisation (donnant un sel d'amine) et une « extraction moléculaire ». On peut classer les acides en trois groupes selon la forme de leur courbe d'extraction et celle de l'eau extraite simultanément.

Les amines à longues chaînes aliphatiques permettent l'extraction de nombreux acides [(1), (2)]. Cette extraction n'est pas un phénomène simple car en plus de la neutralisation de l'amine selon

$$R_3N_o + H_a^+ + A_a^- \rightleftharpoons R_3NH^+A_0^-$$

(indices : *o*, phase organique; *a*, phase aqueuse),

l'expérience montre qu'un excès d'acide peut être extrait [(3), (4)]. Nous désignons cette extraction supplémentaire par l'épithète « moléculaire » sans pour cela préjuger de son mécanisme, et la représentons par

$$R_3NH^+A_o^- + n\,(H_a^+ + A_a^-) \rightleftharpoons R_3NH^+A^-(HA)_{n(o)}.$$

Nous avons entrepris l'étude de cette « extraction moléculaire ». La présente Note est relative à l'extraction des acides chlorhydrique, nitrique, perchlorique, sulfurique, orthophosphorique, acétique et formique par la trilaurylamine en solution (à 5 % en volume, soit à peu près 0,1 mole/l) dans le xylène. Les extractions furent réalisées par mélange de volumes égaux (100 cm^3) des solutions d'acide (de molarité variable) et d'amine. Les dosages furent réalisés par potentiométrie (5).

Nous avons pu mettre en évidence que de l'eau était extraite simultanément à l'acide. Cette eau pouvant jouer un rôle dans le mécanisme de l'extraction moléculaire nous a paru mériter une étude quantitative. Nous l'avons dosée par la méthode de Karl Fisher.

Nos résultats expérimentaux (5) sont représentés par les figures 1 et 2. Il semble qu'ils permettent de classer les acides étudiés dans trois groupes.

Groupe I : *Les acides forts* (HCl, HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4) (*fig.* 1, courbe I). — Dans ce cas l'extraction de l'acide est presque totale pour une molarité initiale inférieure à celle de l'amine. 70 à 75 % d'acide sont extraits lorsque les molarités initiales d'acide et d'amine sont égales. L'extraction moléculaire est une fonction pratiquement linéaire de la molarité de l'acide pour des valeurs plus élevées de celle-ci. Le coefficient d'extraction de l'acide

tend à devenir constant, il vaut alors selon l'acide de 0,03 à 0,06, le coefficient d'extraction est le rapport de concentrations dans les phases organique et aqueuse respectivement à l'équilibre.

La quantité d'eau extraite est maximale pour une molarité initiale de l'acide voisine de 0,5 (*fig.* 2, courbe I), selon l'acide elle est alors comprise entre 0,02 et 0,10 mole par litre de phase organique.

GROUPE II : *Les acides carboxyliques* (CH_3CO_2H, HCO_2H) (*fig.* 1, courbe II). — Dans ce cas, aux faibles molarités l'acide est peu extrait. A molarités initiales égales à celle de l'amine seulement 6 et 11 % d'acides acétique et formique respectivement sont extraits. L'extraction moléculaire est nettement plus importante que dans le cas précédent.

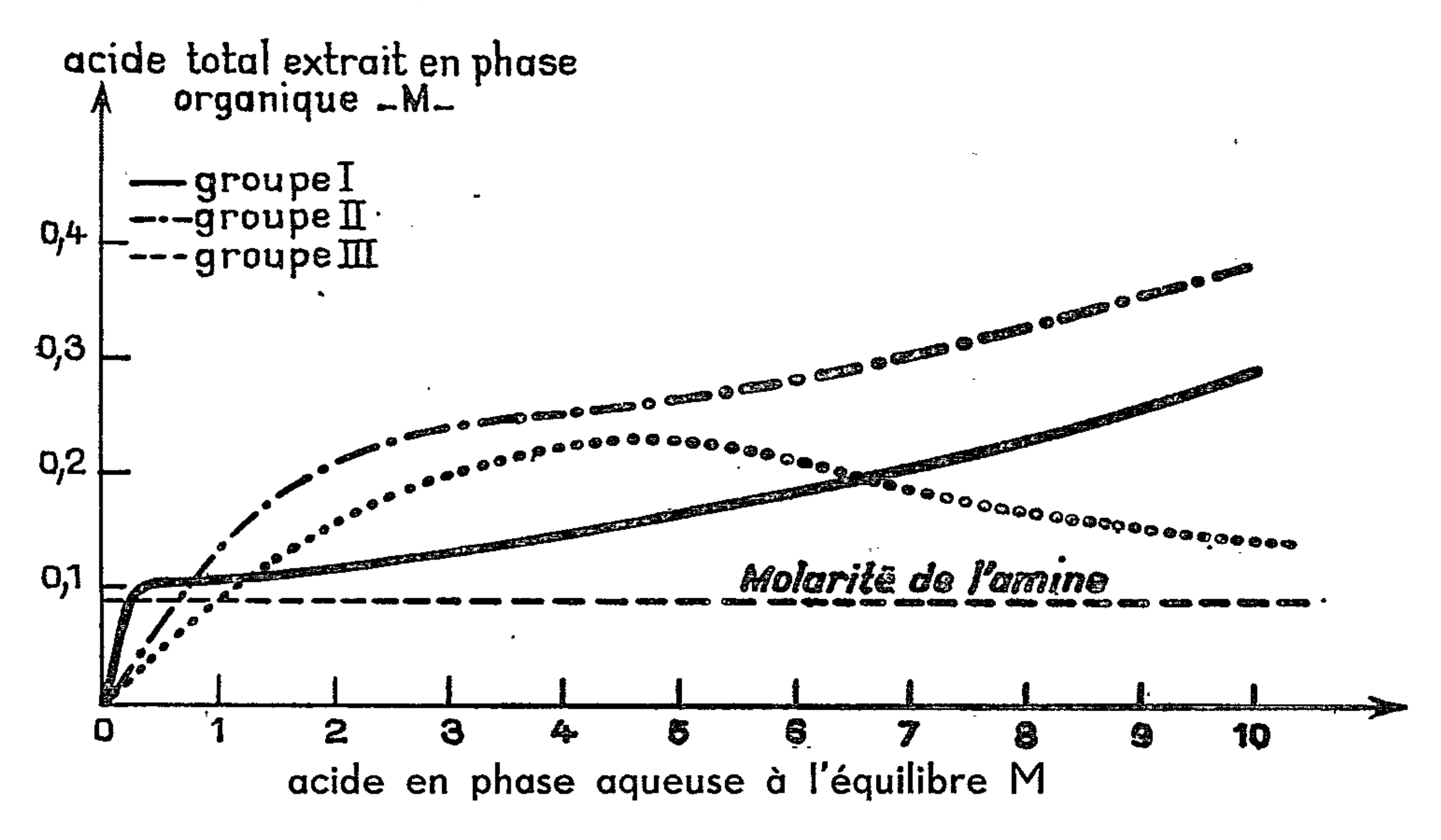


Fig. 1. — Extraction des acides.

La quantité d'eau extraite est une fonction croissante de la molarité de l'acide (*fig.* 2, courbe II).

GROUPE III : *Acide orthophosphorique.* — Par son comportement particulier cet acide doit être mis à part des deux groupes précédents. A molarité initiale égale àcelle de l'amine 6 % d'acide sont extraits comme dans le cas de l'acide acétique, mais la courbe d'extraction présente un maximum (de 0,21 mole/l) pour une acidité en phase aqueuse de 4,5 moles/l (*fig.* 1, courbe III). La quantité d'eau extraite croît lorsque l'acidité en phase aqueuse augmente et tend vers une valeur constante de 0,03 mole par litre de phase organique (*fig.* 2, courbe III).

Nous avons également étudié les extractions d'acides par l'Amberlite L. A. 2 (produit industriel contenant essentiellement une amine aliphatique secondaire) en solution dans le kérosène. Les résultats sont analogues

à ceux obtenus avec la trilaurylamine et présentés ici : les acides peuvent se classer en trois groupes selon, d'une part, la forme de leur courbe d'extraction et, d'autre part, celle de l'extraction simultanée d'eau. Seuls les résultats quantitatifs sont légèrement différents ([5]).

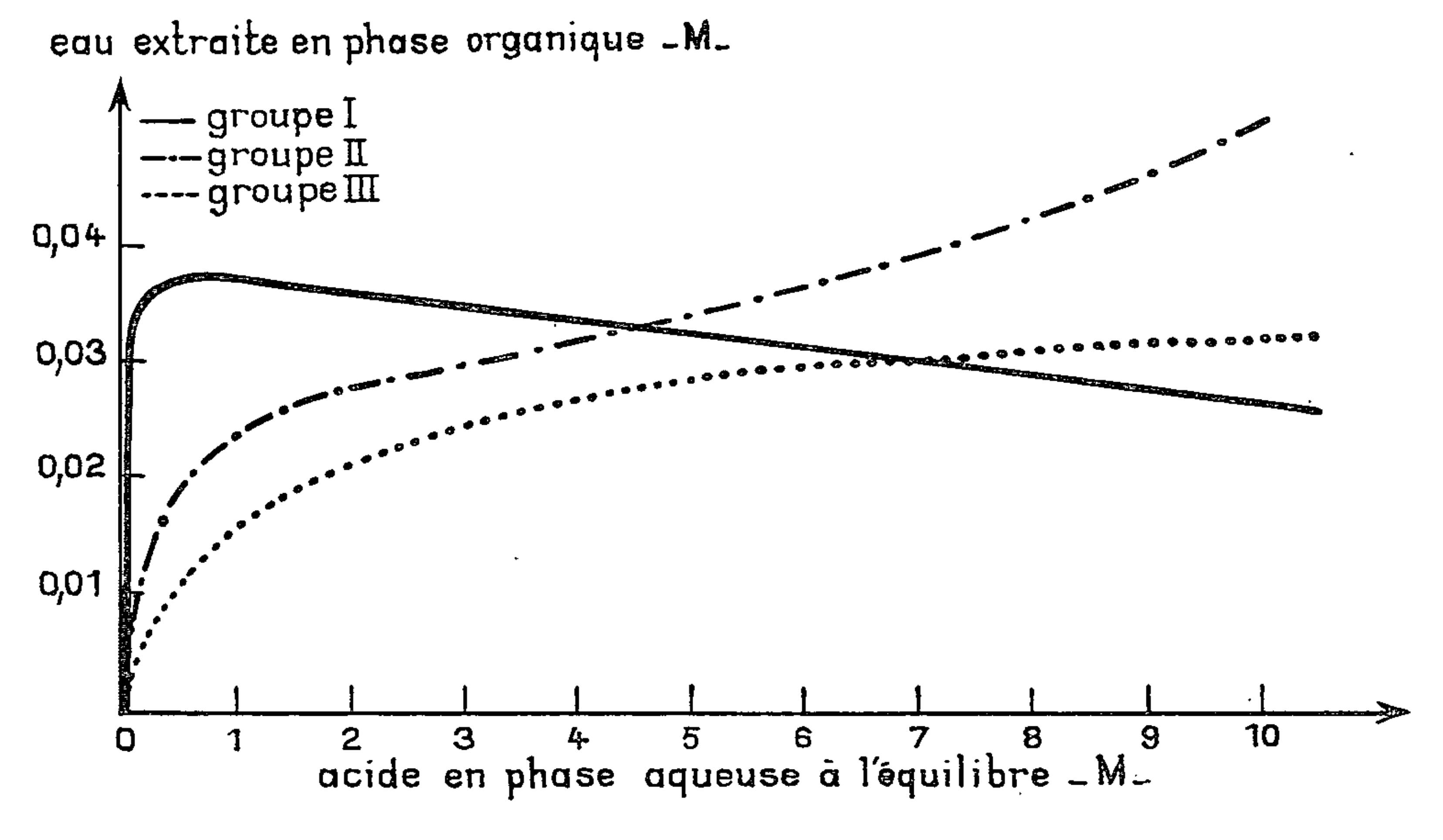


Fig. 2. — Extraction de l'eau.

Cet ensemble de résultats montre que l'eau extraite peut jouer un rôle dans le mécanisme de l'extraction des acides.

Nous recherchons actuellement les causes du comportement particulier de l'acide orthophosphorique. Est-il dû à son aptitude à la polymérisation aux concentrations élevées ([6]) ? Nous étudions la généralisation de ces observations à d'autres acides dérivés du phosphore.

(*) Séance du 12 juillet 1965.

([1]) L. S. Smith et J. E. Page, *J. Soc. Chem. Ind.* (Londres), 67, 1948, p. 48.
([2]) F. L. Moore, *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 1660.
([3]) A. S. Wilson et N. A. Wogman, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1552.
([4]) E. Högfelt et Fredlund, *Acta Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 543.
([5]) Des détails expérimentaux complémentaires peuvent être trouvés dans L. Matutano, Rapport C. E. A. n° 2760, 1965.
([6]) J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its Compounds*, 1, Interscience Publisher, New York, 1958.

(*École Normale Supérieure, Laboratoire de Chimie, 24, rue Lhomond, Paris, 5e* et *Institut National des Sciences et Techniques nucléaires, Saclay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage direct des iodates à côté des periodates.* Note (*) de M. **Daniel Burnel**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans des conditions de pH convenables (entre pH 2 et 5), les anions molybdiques et periodique se combinent sous forme de 6-molybdoperiodate dont le potentiel rédox est inférieur à celui des periodates libres ([1]). En solution de pH 3, maintenu par un tampon monochloracétique, et en présence d'un excès de molybdate (5 fois la quantité théorique soit 30 MoO_3 pour un IO_4), les periodates n'oxydent plus les iodures, alors que les iodates, non dissimulés, les oxydent normalement. On en déduit dans ces conditions expérimentales un dosage direct des iodates à côté des periodates. Il suffit d'ajouter au mélange de l'iodure de potassium en excès et de titrer l'iode libéré. La méthode a donc la sensibilité de l'iodométrie, et nous avons pu déceler une proportion de 0,05 % d'iodate dans une millimole de periodate.

pH 3 est une valeur optimale : pour des valeurs plus élevées, la réaction des iodates devient lente, pour des valeurs plus basses, la dissimulation des periodates est moins totale, et l'action oxydante de l'air sur les iodures commence à se manifester.

(*) Séance du 5 juillet 1965.

([1]) P. Pascal, *Nouveau traité de Chimie minérale*, XIV, p. 923.

(*Laboratoire de Chimie analytique, Faculté des Sciences,* 1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation de l'acide (p-menthène-1) yl-7 acétique.* Note (*) de MM. **Jean Moulines** et **Robert Lalande**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'addition radicalaire du malonate d'éthyle au β-pinène conduit au (*p*-menthène-1) yl-7 malonate d'éthyle qui après saponification et décarboxylation donne l'acide (*p*-menthène-1) yl-7 acétique. On obtient par cyclisation de cet acide, soit deux γ-spirolactones stéréoisomères, soit l'isopropyl-6 tétrahydro-4.5.6.7 indanone-1.

L'un d'entre nous [1] a déjà signalé la fixation radicalaire de l'acétone et de l'acétylacétate d'éthyle sur le β-pinène. Le malonate d'éthyle réagit également sur le β-pinène à 140°, en présence de peroxyde de di-*t*-butyle dans le rapport molaire 50 : 5 : 1 avec formation de (*p*-menthène-1) yl-7 malonate d'éthyle (I a) (Rdt 55 %). L'acide (*p*-menthène-1) yl-7 malonique (I *b*) obtenu par saponification du diester (I a) est décarboxylé par chauffage en acide (*p*-menthène-1) yl-7 acétique (II) [2]. Cet acide avait été précédemment obtenu par hydrogénation de l'acide (*p*-menthadiène-1.8) yl-7 acétique dérivant du produit de condensation du β-pinène avec le bromacétate d'éthyle [3].

$CH_2—CH(CO_2R)_2$ $CH_2—CH_2—CO_2H$

I_a, R = Et II

I_b, R = H

Notre méthode de préparation nous a donné des quantités suffisamment importantes de l'acide (II) pour que nous puissions étudier sa cyclisation. En général, les acides γ-insaturés subissent une lactonisation sous l'influence d'agents énergiques de protonation. Dans le cas particulier de l'acide (II) on peut prévoir la formation, soit d'une γ-lactone : l'isopropyl-8 oxo-2 oxa-1 spiro [4.5] décane (III a), soit d'une δ-lactone : l'isopropyl-7 octahydrocoumarine (IV) ou encore du mélange des deux.

L'acide (II) est mis en présence d'acide formique pendant 1 h à 80°C. La chromatographie gazeuse préparative du produit de la réaction permet de séparer deux lactones cristallisées (A), F 47° et (B), F 48°, dans des proportions respectives voisines de 45 et 55 %. On remarque que (A) et (B) redonnent par mélange à la température ambiante, un liquide identique à celui qui a subi la chromatographie. L'éventualité d'une transformation au cours de cette opération se trouve ainsi exclue.

Par ailleurs, le diacide (I *b*) traité pendant 2 h à 85°C par un acide polyphosphorique (2 parties en poids de P_2O_5 pour 3 parties en poids de H_3PO_4 à 85 %) conduit, après hydrolyse, à un mélange d'acides lactoniques (A'), F 167° et (B'), F 101° qui ont été séparés par cristallisation fractionnée. Les composés (A') et (B') se décarboxylent facilement par chauffage en donnant respectivement les lactones (A) et (B) (épreuve de mélange, spectres infrarouges).

IIIa, R = H
IIIb, R = CO_2H

IV

V

Les spectres infrarouges de (A) et de (B) sont différents à l'exception de la bande $\nu_{c=0}$ qui apparaît à 1780 cm^{-1}. La valeur de cette fréquence est caractéristique d'une γ-lactone, comme l'indique en particulier, l'étude de deux composés possédant des structures voisines de (III a) et (IV). En effet, dans le spectre infrarouge de l'octahydrocoumarine, la bande $\nu_{c=0}$ se situe à 1735 cm^{-1} [4] alors que nous la trouvons à 1780 cm^{-1} dans celui de l'oxo-2 oxa-1 spiro [4.5] décane préparé suivant la méthode de W. S. Johnson et R. H. Hunt [5]. L'étude du spectre de résonance magnétique nucléaire apporte une confirmation supplémentaire; si le composé (A) ou (B) avait la structure (IV) le proton tertiaire porté par le carbone lié à l'oxygène résonnerait vers les champs faibles. L'absence de signaux attribuables à un tel proton dans les spectres de (A) et (B) permet d'exclure la structure (IV). On est ainsi amené à attribuer la formule (III *a*) aux deux lactones (A) et (B) et par suite, la formule (III *b*) aux deux acides lactoniques (A') et (B'). Ce résultat s'explique aisément si l'on considère que la fermeture du cycle lactonique peut donner naissance à deux structures distinctes.

Alors que le groupe isopropyle est vraisemblablement fixé en position équatoriale, la liaison C—O qui s'établit sur le carbone 5 est, soit axiale,

soit équatoriale. Il n'a pas été encore possible d'assigner à chacun des stéréoisomères (A) et (B) d'une part, (A') et (B') d'autre part, l'une ou l'autre de ces structures.

Les acides oléfiniques subissent également sous l'influence de divers agents, une cyclodéshydratation conduisant à des cétones insaturées. Ainsi l'acide (*p*-menthène-1) yl-7 acétique (II) chauffé pendant 3 h à 100° avec dix fois son poids d'acide polyphosphorique (1 partie en poids de P_2O_5 pour 1 partie en poids de H_3PO_4 à 85 %) donne l'isopropyl-6 tétrahydro-3.5.6.7 indanone-1 (V) (Rdt 75 %) [6]. Cette cétone est aussi obtenue en traitant dans les mêmes conditions le mélange des lactones (A) et (B).

(*p-menthène*-1) *yl*-7 *malonate d'éthyle* (I a). — $C_{17}H_{28}O_4$: $É_{0,5}$ 130°; n_D^{20} 1,4618; d_4^{20} 1,000; $[\alpha]_D^{20}$ — 52°,10; M (théor., 296; exp., 296). Calculé %, C 68,92; H 9,46; O 21,62; trouvé %, C 68,92; H 9,42; O 21,47.

Acide (*p-menthène*-1) *yl*-7 *malonique* (I *b*). — $C_{13}H_{20}O_4$: F 80° (éther de pétrole-benzène); $[\alpha]_D^{20}$ — 69,6° ($c = 21$ %, éthanol). Calculé %, C 65,00; H 8,33; O 26,67; trouvé %, C 64,75; H 8,43; O 26,80.

Acide (*p-menthène*-1) *yl*-7 *acétique* (II). — $C_{12}H_{20}O_2$: F 58° (eau-acide acétique); $[\alpha]_D^{20}$ — 71,8° ($c = 10,7$ %, éthanol). Calculé %, C 73,47; H 10,20; O 16,33; trouvé %, C 73,83; H 10,30; O 16,05.

Isopropyl-8 *oxo*-2 *oxa*-1 *spiro* [4.5] *décane* (III a). — $C_{12}H_{20}O_2$.

— Isomère A : F 47°. Calculé %, C 73,47; H 10,20; O 16,33; trouvé %, C 73,48; H 10,09; O 16,33.

Spectre infrarouge : bandes principales (en cm^{-1}) à : 1780 ($\nu_{c=0}$), 1212, 1189, 1140, 1126, 1001, 974, 950, 935, 924, 904.

— Isomère B : F 48°. Trouvé %, C 73,63; H 10,49; O 16,15.

Spectre infrarouge : bandes principales (en cm^{-1}) à : 1780 ($\nu_{c=0}$), 1186, 1146, 1048, 1013, 978, 903.

Isopropyl-8 *carboxy*-3 *oxo*-2 *oxa*-1 *spiro* [4.5] *décane* (III *b*). — $C_{13}H_{20}O_4$.

— Isomère A' : F 167° (éther de pétrole-benzène). Calculé %, C 65,00; H 8,33; O 26,67; trouvé %, C 65,35; H 8,60; O 26,76.

— Isomère B' : F 101° (éther de pétrole-benzène). Trouvé %, C 64,89; H 8,38; O 26,79.

Isopropyl-6 *tétrahydro*-4.5.6.7 *indanone*-1 (V). — $C_{12}H_{18}O$: $É_{0,2}$ 85°; n_D^{20} 1,5100; d_4^{20} 0,9958. Calculé %, C 80,90; H 10,11; O 8,99; trouvé %, C 80,64; H 10,08; O 9,27.

Spectre infrarouge : bande $\nu_{c=0}$ à 1702 cm^{-1}.

Spectre ultraviolet : $\lambda_{max}^{C_2H_5OH}$ 238 mμ (ε 14 600).

Semicarbazone, $C_{13}H_{21}ON_3$: F 254° (éthanol). Calculé %, C 66,38; H 8,94; O 6,81; N 17,87; trouvé %, C 66,42; H 8,90; O 7,12; N 18,05.

Dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{18}H_{22}O_4N_4$: F 190°. Calculé %, C 60,33; H 6,15; O 17,88; N 15,64; trouvé %, C 60,15; H 6,36; O 18,07; N 16,06.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) R. LALANDE et M. CAZAUX, *Comptes rendus*, 254, 1964, p. 4567.
(2) R. LALANDE, J. MOULINES et M. CAZAUX, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 2737.
(3) M. VILKAS, G. DUPONT et R. DULOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 799.
(4) H. O. HOUSE, R. G. CARLSON et H. BABAD, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3359.
(5) W. S. JOHNSON et R. H. HUNT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 935.
(6) J. MOULINES et R. LALANDE, *Bull. Soc. Chim.*, 1965, p. 1256.

(*Chimie appliquée, Institut du Pin,*
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'hypochlorite de sodium sur les α-cyano-acrylamides β, β-disubstitués.* Note de MM. **André Foucaud** et **Albert Robert**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action de l'hypochlorite de sodium, en présence de méthanol, sur quelques α-cyanoacrylamides β, β-disubstitués conduit aux méthoxycarbonylamino-2 acrylonitriles substitués correspondants. La nature des groupements en β ainsi que les conditions opératoires, en particulier de pH, jouent un rôle important dans cette réaction. On montre que le méthoxycarbonylamino-2 phényl-3 butène-2 nitrile peut être aisément transformé en (α-méthylbenzylidène)-5 hydantoïne ou en acide β-méthyl β-phénylpyruvique.

Une série d'α-cyanoacrylamides β, β-disubstitués (I) ont été récemment préparés. Lorsque R diffère de R', les deux isomères géométriques attendus ont été séparés et leur structure a été déterminée par spectroscopie [1].

$$\underset{(I)}{(R)(R')C{=}C(CN)(CONH_2)} \qquad \underset{(II)}{(R)(R')C{=}C(CN)(NH{-}CO_2CH_3)}$$

L'isomère le plus facile à isoler est le plus conjugué et la structure *trans* lui a été assignée : le groupement le plus encombrant, R, est en position *trans* par rapport au groupe $CONH_2$ (tableau I).

Par action de NaClO, à pH 8, en présence de méthanol, les amides *trans* (I) sont en général aisément transformés en carbamates de méthyle correspondants (II).

Tableau I.

R	C_6H_5	C_6H_5	α-$C_{10}H_7$	β-$C_{10}H_7$
R'	CH_3	C_2H_5	CH_3	CH_3
Composés (II)	$C_{12}H_{12}N_2O_2$	$C_{13}H_{14}N_2O_2$	$C_{16}H_{14}N_2O_2$	$C_{16}H_{14}N_2O_2$
F (°C)	135-136	131-132	149-150	138-139
Rdt (%)	96	78	96	90

R	$C_6H_5-CH_2$	$C_6H_5-CH_2$	C_6H_5
R'	CH_3	$C_6H_5-CH_2$	C_6H_5
Composés (II)	$C_{13}H_{14}N_2O_2$	$C_{19}H_{18}N_2O_2$	$C_{17}H_{14}N_2O_2$
F (°C)	86-87	155-156	173-174
Rdt (%)	10	93	94

Toutefois, le rendement devient faible lorsque $R = C_6H_5-CH_2$ et $R' = CH_3$; le cyclopentylidène cyanacétamide $[I, R, R' = (CH_2)_4]$ ne donne point, dans les conditions précédentes, le composé (II) attendu.

Les spectres infrarouges des carbamates (II) en solution dans le tétrachlorure de carbone montrent une bande $\nu_{C=O}$ à 1750-1754 cm^{-1}, une bande ν_{N-H} vers 3 425 cm^{-1} et une bande $\nu_{C\equiv N}$, vers 2 216 cm^{-1}, qui indique un groupe nitrile conjugué comme dans les amides (I) [1].

On observe dans les spectres de résonance magnétique nucléaire des composés (II) en solution dans le chloroforme, le pic des protons du groupement CO_2CH_3 entre 3,70 et $3,78.10^{-6}$ du tétraméthylsilane. Le spectre ultraviolet du carbamate (II, $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$), en solution dans l'éthanol, comporte une bande d'absorption à 260,5 mμ ($\varepsilon = 11400$). Cette bande est située à 256 mμ ($\varepsilon = 11200$) pour le carbamate (II, $R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$).

Quelques dérivés ont été préparés à partir du composé (II, $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$). Par action de H_2SO_4 concentré sur cet ester, on obtient l'amide α-cétonique (III), F 115-116°, Rdt 60 %; oxime : F 116°.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH-CO-CONH_2 \quad \text{(III)} \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH-CO-CO_2H \quad \text{(IV)}$$

L'amide (III) est hydrolysé, par ébullition avec HCl concentré, en acide α-cétonique (IV), F 53-54°; oxime : F 120°. Cet acide a déjà été obtenu par époxydation, à l'aide de H_2O_2, de l'α-cyano β-phényl β-méthylacrylate d'éthyle, suivi d'une hydrolyse et d'une décarboxylation [2]. Traité par une solution hydroalcoolique de potasse, à l'ébullition, le carbamate (II, $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$) est transformé en (α-méthylbenzylidène)-5 hydantoïne (V), $C_{11}H_{10}N_2O_2$, F 231-232°; spectre infrarouge (suspension solide : 3 333 et 3 183 cm^{-1} (ν_{N-H}); 1770 et 1691 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$) et 1646 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$); spectre ultraviolet : $\lambda_{max} = 299$ mμ ($\varepsilon = 15\,000$) et 222 mμ ($\varepsilon = 10\,700$).

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C=C \langle \begin{matrix} CO-NH \\ | \\ NH-CO \end{matrix} \quad \text{(V)} \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C=C \langle \begin{matrix} CN \\ CO_2H \end{matrix} \quad \text{(VI)}$$

Les modifications de pH et de la nature du solvant influent considérablement sur le déroulement de la réaction.

En maintenant le pH du milieu réactionnel à 11, l'amide (I, $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$) est lentement hydrolysé en acide α-éthylénique (VI) déjà connu [3]. A pH 8, en remplaçant le méthanol par l'éthanol, on isole l'ester éthylique (VII), $C_{12}H_{14}N_2O_2$, F 137°, Rdt 96 %. Mais en utilisant le tertiobutanol ou le dioxanne à la place du méthanol, on obtient un

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C=C \langle \begin{matrix} CN \\ NH-CO_2C_2H_5 \end{matrix} \quad \text{(VII)} \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C=C \langle \begin{matrix} CN \\ CONHCl \end{matrix} \quad \text{(IX)}$$

nouveau composé, $C_{21}H_{18}N_4O$, $1/2H_2O$, F 250-252°, qui pourrait être l'urée substituée (VIII) :

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C=C \langle \begin{matrix} CN \\ NH-CO-NH \end{matrix} \rangle C=C \langle \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \quad \text{(VIII)}$$

Spectre infrarouge (suspension solide) : 3 300 cm^{-1} (ν_{N-H}), 2 212 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv N}$) et 1647 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$). En conservant le méthanol comme solvant, mais en opérant à pH 3, on isole aisément l'amide halogéné (IX), $C_{11}H_{19}N_2OCl$, F 140°, Rdt 85 %; spectre infrarouge : 3175 cm^{-1} (ν_{N-H}), 2 214 cm^{-1} ($\nu_{C\equiv N}$) et 1656 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$). Ce dernier composé, mis en solution à pH 8 en présence de méthanol, donne quantitativement l'ester (II, $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$). Par contre, traité par la soude en l'absence d'alcool, on isole uniquement le composé (VIII).

Nous avons ainsi montré qu'il était possible de préparer, avec d'excellents rendements, certains méthoxycarbonylamino-2 acrylonitriles substitués dont l'étude physicochimique paraît intéressante, et qui peuvent servir de point de départ pour obtenir des hydantoïnes éthyléniques ou des acides α-cétoniques. Ces recherches sont poursuivies avec les amides isomères (I) *cis*.

(1) A. Foucaud, H. Person et A. Robert, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1873.

(2) M. Igarashi et H. Midorikawa, *J. Org. Chem.* 28, 1963, p. 3088.

(3) R. Carrie, *Thèse*, Rennes, 1962, p. 22.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences*, 1, *quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation d'époxystéarate de méthyle en acyloïne par le diméthylsulfoxyde.* Note (*) de M[lle] **Éliane Brousse** et M. **Daniel Lefort**, transmise par M. Georges Champetier.

L'oxydation d'un époxyde en α-hydroxycétone par le diméthylsulfoxyde en présence de quantités catalytiques de trifluorure de bore a été réalisée dans le cas des époxycyclohexane, époxystyrène et époxycholestane [1].

Cette réaction est applicable aux époxydes des termes supérieurs de la série aliphatique. En chauffant 10 g de *cis*-époxy-9.10 octadécanoate de méthyle (0,032 mole) dans 40 cm³ de diméthylsulfoxyde (distillé sur hydrure de calcium) en présence de deux gouttes d'éthérate de trifluorure de bore, à 80°, sous atmosphère d'azote pendant 24 h, on obtient 6,5 g (Rdt 65 %) d'hydroxy 9 (10)-céto 10 (9)-octadécanoate de méthyle (F 34°,5-35°,5) :

$$CH_3-(CH_2)_7-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-(CH_2)_7-COOCH_3 + (CH_3)_2SO$$

$$\rightarrow CH_3-(CH_2)_7-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-(CH_2)_7-COOCH_3$$

$$\text{ou} \qquad + (CH_3)_2S.$$

$$CH_3-(CH_2)_7-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_7-COOCH_3$$

Le spectre infrarouge (I) montre effectivement une bande ν(OH) à 3 450 cm⁻¹ et une bande ν(C=O) à 1715 cm⁻¹ à côté de celle du carbonyle de la fonction ester. Cette acyloïne est facilement oxydable et la stabilité thermique ne doit pas être très bonne car certains chromatogrammes ont montré des signes évidents de décomposition. L'action de la dinitro-2.4 phénylhydrazine conduit à une osazone dont F 145-6° [2] et dont les résultats d'analyse élémentaire concordent avec ceux calculés d'après la formule

$$(I)\ \xrightarrow[\text{NBS}]{\text{Oxydation}}\ CH_3-(CH_2)_7-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_7-COOCH_3 \quad (II)$$

$$(I)\ \xrightarrow{\text{Hydrogénation}}\ CH_3-(CH_2)_7-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-(CH_2)_7-COOCH_3\ \text{(érythro)} \quad (III)$$

$$(I)\ \xrightarrow[\text{BHNa}]{\text{Réduction}}\ CH_3-(CH_2)_7-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-(CH_2)_7-COOCH_3\ \text{(érythro)}\ (+\ \text{thréo}) \quad (IV)$$

L'oxydation de (I) par la N-bromosuccinimide [3] conduit à une α-dicétone, le dioxo-9.10 octadécanoate de méthyle (II), F 54-54°,5 dont le spectre infrarouge confirme la disparition de la fonction hydroxyle et le spectre ultraviolet montre un maximum à 440 mμ, caractéristique des α-dicétones. Ce produit (II) a été comparé à un dioxo-9.10 octadécanoate de méthyle obtenu par oxydation d'un dihydroxy-9.10 octadécanoate de méthyle authentique par la N-bromosuccinimide.

Par hydrogénation de (I) en solution dans le méthanol en présence de platine comme catalyseur on obtient la forme érythro du dihydroxy-9.10 octadécanoate de méthyle, F 102-103°,5 et dont l'acide, isolé après saponification fond à 129-130° [*F litt.* [4] : 131°].

La réduction de (I) par le borohydrure de sodium, en solution dans l'acétate d'éthyle, donne un mélange des dérivés érythro et thréo comme cela était prévisible [5].

L'oxydation par le diméthylsulfoxyde du *trans*-époxy-9.10 octadécanoate de méthyle conduit au même produit avec un rendement analogue.

L'étude de cette réaction est poursuivie.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) T. Cohen et T. Tsuji, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1681.

(2) J. I. Parkinson et J. H. Skellon, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 851.

(3) W. A. Cramp, F. J. Julietti, M. C. Ghje, B. L. Rao et W. A. Ross, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 4257.

(4) D. Swern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1235.

(5) A. N. Wrigley, F. D. Smith et A. J. Strirton, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1793.

(*Laboratoire de Lipochimie du C. N. R. S., rue Henri-Dunant, Thiais, Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Composés acétyléniques de l'aluminium.*
Note (*) de M. **Henri Demarne**, transmise par M. Georges Champetier.

Les composés acétyléniques de l'aluminium du type (II) sont obtenus par réaction d'un sodique acétylénique sur un dialkylbromure d'aluminium.
Ils réagissent sur les dérivés carbonylés pour former exclusivement des alcools α-acétyléniques. La stéréochimie de cette réaction a été examinée avec la méthyl-2 cyclohexanone.
Les caractéristiques spectrales (infrarouge, R. M. N.) de quelques composés sont données.

Peu de composés acétyléniques de l'aluminium ont été jusqu'ici décrits. Seuls quelques-uns ont fait l'objet de travaux; citons par exemple les composés des types :

$$CH_3C{\equiv}CAl(C_2H_5)_2 \ (^1); \quad (CH_3C{\equiv}C)_3Al : O(C_2H_5)_2 \ (^2);$$
$$C_6H_5C{\equiv}CAl(C_6H_5)_2 \ (^3);$$
$$[(CH_3C{\equiv}C)_3Al]_m : O\begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup \end{matrix}O; \quad 1 < m < 2 \ (^4).$$

Les composés du type (II) étudiés ici peuvent être obtenus par une réaction de double échange entre un alcynure de sodium et un composé organohalogéné de l'aluminium

$$\underset{(I)}{(C_2H_5)_2AlX} + RC{\equiv}CNa \rightarrow \underset{(II)}{(C_2H_5)_2AlC{\equiv}CR} + NaX.$$

Les composés organohalogénés (I) utilisés sont pour la plupart connus [5]. Cependant, très peu ont été décrits avec précision, et les analyses avancées, basées sur la volumétrie des gaz dégagés par hydrolyse, sont peu précises. Nous avons donc préparé certains de ces composés et redéfini leurs constantes.

Ces matières premières ont été obtenues, soit par action d'un trihalogénure d'aluminium sur un dérivé alcalin (méthode *a*), soit par action directe de l'halogénure organique sur l'aluminium (méthode *b*) ou sur un « alliage » Al-Mg (2 : 1) (méthode *c*) enfin par action des alkyl halogéno-aluminium sur un halogénure d'aluminium (méthodes *d*, *e*).

R.	X.	É (°C/mm Hg).	X (%) dosé.	Rdt (%).	Méthode.
		Composés du type R_2AlX.			
n-C_4H_9 (*)	Cl	128-130/0,5	12,6	50	*a*
C_2H_5	I	105-120/0,4	56,4	52	*b*
C_2H_5	Br	69- 70/0,5	44,1 (**)	76	*c*
		Composés du type $RAlX_2$.			
C_2H_5	I	120-132/0,4	71,3	51	*d*
C_2H_5	Br	61- 64/0,3	73,2	64	*e*

(*) Composé complexé à l'éther; (**) Al %, trouvé, 16,5; calculé, 16,3.

Ces dérivés, thermiquement stables, sont immédiatement détruits en présence d'air, avec inflammation spontanée.

L'obtention des composés acétyléniques (II) a été effectuée en adoptant le mode opératoire suivant : A l'alcynure de sodium, préparé au sein d'un hydrocarbure léger (pentane, hexane) anhydre, est ajoutée à basse température, la solution du composé organohalogéné de l'aluminium dans le même solvant. Après une agitation de quelques minutes suivie d'une centrifugation des sels minéraux, la solution est distillée sous vide poussé. Toutes ces opérations sont conduites sous azote sec et dépourvu d'oxygène en raison de la grande sensibilité des produits à l'hydrolyse et de leur inflammation spontanée à l'air. Les composés ainsi formés ne peuvent être conservés que quelques jours, même à froid en tube scellé sous vide.

L'emploi des éthers oxydes comme solvants conduit à la formation de composés solvatés desquels le complexant reste difficile à éliminer en raison de leur sensibilité thermique.

Dans tous les cas, le rendement *in situ* est très voisin de 100 % si l'on se base sur le taux d'halogène minéralisé. Ce rendement est abaissé en dessous de 60 % lors de la distillation en raison de l'instabilité de ces produits à la chaleur. Avec des radicaux lourds (R = phényle, cyclohexényle) l'isolement par distillation n'est pas possible, cependant l'analyse effectuée par résonance magnétique nucléaire sur le produit brut exempt de solvant montre que celui-ci est pur. Les composés obtenus sont reportés dans le tableau ci-dessous.

					Acétylénique (II).		
						Analyse d'aluminium.	
R.	X.	Solvant.	T (°C) réac.	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	Calculé %.	Trouvé %
CH_3	I	Pentane	—10	37	100-103/10^{-1}	–	–
	Br	Hexane	—40 à —10	50	72/10^{-3}	21,8	21,04
C_2H_5	I	Pentane	—10	33	81/10^{-3}	–	–
	Br	Hexane	—40 à —10	45	78- 81/10^{-3}	18,8	18,4
$CH_2{=}C(CH_3)$	Br	»	—50 à —20	35	82- 85/10^{-3}	18,0	18,6
C_6H_5	Br	»	—40 à —10	12	80- 82/10^{-3} déc.	–	–
C_6H_9 (*)	Br	»	—40 à —10	18	73- 77/10^{-3} déc.	–	–

(*) Cyclohexényle.

Dans le cas (II) où R = H, la réaction conduit à une polymérisation rapide ; le produit n'a pu être isolé. L'emploi, dans des conditions analogues, du chlorure d'aluminium et d'halogénures du type $RAlX_2$, fournit déjà en cours de condensation une polymérisation importante, et laisse peu d'espoir d'isoler les composés polyacétyléniques correspondants non complexés.

Les composés (II) peuvent être utilisés comme agents d'alcynylation. Leur réaction avec des cétones conduit uniquement aux alcools α-acétyléniques (III). Il a été impossible de mettre en évidence, même par chromatographie en phase gazeuse des traces de l'alcool saturé (IV).

$$R'C\equiv C-Al\begin{matrix}\nearrow C_2H_5\\ \searrow C_2H_5\end{matrix}\xrightarrow{R_2C=O}\begin{cases}\nearrow R_2C(OH)C\equiv CR' \quad (III)\\ \not\searrow R_2C(OH)C_2H_5 \quad (IV)\end{cases}$$

Cette condensation a été effectuée avec un excès de cétone (3 : 1). Celle-ci est introduite dans la solution du composé aluminique.

R'.	R.	Solvant; Conditions.	Rdt (%) (III/II).
CH_3	CH_3............	Éther à 20°C	20
CH_3	CH_3............	Éther à 20°C + 1 h reflux	45
C_2H_5	CH_3............	Hexane à 15°C	11
C_2H_5	CH_3............	Hexane à 15°C + 1 h reflux	22
CH_3	(*)............	T. H. F. à 20°C + 1 h reflux	96
		Hexane à 20°C + 1 h reflux	91

(*) Méthyl-2 cyclohexanone. Formation des deux alcools isomères.

L'hydrolyse acide est effectuée après 1 h de repos à une température variable selon les cas. Les rendements et l'identification des produits ont été précisés par comparaison avec des échantillons authentiques par chromatographie en phase gazeuse (TCEP à 150°). On observe toujours la formation dans le cas de l'acétone, d'une proportion notable d'oxyde de mésityle.

Il nous a paru intéressant de comparer la stéréochimie de l'attaque d'un tel réactif à celle des autres organométalliques. En ce qui concerne la méthyl-2 cyclohexanone, on observe une entrée équatoriale légèrement prédominante conduisant à un excès de l'isomère *trans*. Ces résultats diffèrent de ceux généralement obtenus avec d'autres alcynures métalliques (6) comme le montrent les chiffres ci-dessous :

	KOH.	Mg.	Al.	Li.
$\frac{\text{\% isomère OH axial (}\textit{trans}\text{)}}{\text{\% isomère OH équatorial (}\textit{cis}\text{)}}$.....	0,6	0,7	1,1	0,6

L'isomérie *cis-trans* est définie par rapport aux deux radicaux RC≡C et CH_3.

L'étude spectrographique et les dosages d'aluminium ont permis de confirmer la structure et de vérifier la pureté des produits (II) obtenus. Les caractéristiques infrarouges de quelques composés sont reproduites ci-après (Perkin-Elmer 125, cellules scellées sous azote).

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été effectués sur varian A 60, à température ordinaire et sur liquide pur prélevé sous azote en tube scellé. Deux exemples sont reproduits ci-dessous.

(II) R.	CH_3.	C_2H_5.	C_6H_5.	$CH_2=C(CH_3)$.
$C\equiv C$	2 100	2 170	2 070	2 075
ν (cm^{-1}) $\pm$ 5 cm^{-1}	2 120	2 140		2 045
		2 090		(*)

(*) Double liaison $CH_2=C<$ à 1608 $\pm$ 5 cm^{-1}.

$\delta . 10^{-6}$.

$(CH_3-CH_2)_2Al-C\equiv C-CH_3$ [(1) (2) (3)]
- (1) Multiplet à environ 1,0
- (2) Multiplet à environ 0,0
- (3) Singlet à 2,0

$(CH_3-CH_2)_2Al-C\equiv C-C(CH_3)=CH_2$ [(1) (2) ; $=CH_2$ (3) ; CH_3 (4)]
- (1) Multiplet à environ 1,1
- (2) Multiplet à environ 0,1
- (3) Multiplets à 5,5 et 5,1
- (4) Multiplet à 1,8

Ces caractéristiques accusent une remontée importante vers les champs forts de la résonance des protons méthyléniques portés par l'atome d'aluminium.

Ces spectres ont également permis de mettre en évidence la formation de faibles quantités (5 à 10 %) de composés oxygénés comportant des liaisons $Al-O-C_2H_5(-CH_2-O-$, quadruplet à $\sim\delta = 3{,}7.10^{-6})$. Ce chiffre a été vérifié par oxydation contrôlée d'un échantillon de triéthylaluminium ($-CH_2-O-$ quadruplet à $\sim\delta = 3{,}6.10^{-6}$). Il est peu vraisemblable que l'oxydation porte sur le radical acétylénique. En effet dans le composé (II) ($R = CH_3$) la bande $\equiv C-CH_3$ n'est jamais dédoublée, même après oxydation.

(*) Séance du 2 août 1965.

(1) G. Wilke et N. Muller, *Ann. Chem.*, 629, 1960, p. 222.
(2) K. Ziegler, *Ang. Chem.*, 68, 1956, p. 721.
(3) T. Mole, *Austr. J. Chem.*, 16, 1963, p. 794.
(4) P. Chini, A. Baradel, E. Pauluzzi et M. Demalde, *Gaz. Chim. Ital.*, 44, 1962, p. 1220.
(5) A. V. Grosse et J. M. Mavity, *J. Org. Chem.*, 5, 1940, p. 106.
(6) M. L. Capmau et W. Chodkiewicz, Résultats non publiés.

(Laboratoire de Recherches de Chimie organique de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés acétyléniques de l'arsenic.*
Note (*) de M. **Jean Benaïm**, transmise par M. Georges Champetier.

Les arsines acétyléniques (I) sont obtenues par voie organométallique à partir d'une halogénoarsine et d'un acétylénique vrai. Leurs propriétés (quaternarisation, oxydation, etc.) ont été examinées.
Deux sels quaternaires ont été obtenus à partir de bromodiacétyléniques.
Les spectres infrarouge et de R. M. N. des principaux composés ont été déterminés.

Les composés acétyléniques de l'arsenic du type $>As—C\equiv C—$ ont été peu étudiés. E. de Mahler [1] signale l'existence d'un carbure d'arsenic $As(C\equiv C)_3As$ dont la structure a été contestée. Wieland [2] a préparé un carbure de cacodyle $(CH_3)_2As—C\equiv C—As(CH_3)_2$. Hartmann et coll. [[3], [4], [5], [6]] ont obtenu quelques arsines du type

$$R_2As—C\equiv C—AsR_2 \quad \text{et} \quad R_2As—C\equiv C—R'.$$

Enfin, tout récemment, Arens [7] décrit la préparation de la tris-éthynyl-arsine.

Les arsines acétyléniques (I) s'obtiennent, de préférence, par synthèse magnésienne à partir d'halogénoarsines :

$$\text{(I)} \qquad R_{3-n}AsX_n + nR'-(C\equiv C)_m-MgX' \rightarrow R_{3-n}As[-(C\equiv C)_m-R']_n.$$

Cette réaction se fait dans le tétrahydrofuranne à température ordinaire pour $m = 1$, vers — 5°C pour $m = 2$ et vers — 20°C pour $m = 3$. Elle est terminée quelques minutes après la fin de l'introduction des réactifs.

Les principaux composés (I) sont groupés dans le tableau I.

Tableau I.

R.	R'.	n.	m.	Rdt (%).	F (°C).	É (°C/mm).	Infrarouge $\nu(C\equiv C) \pm 10\ cm^{-1}$
C_6H_5	CH_3.......	1	1	86	-	128/1	2 180
C_6H_5	CH_3.......	2	1	85	-	75/10^{-2}	2 180
C_6H_5	CH_3.......	3	1	92	131	-	2 160
C_6H_5	CH_3.......	1	2	76	60	-	2 080, 2 190
C_6H_5	CH_3.......	1	3	60	125	-	2 040, 2 195
C_6H_5	C_2H_5......	1	1	92	-	110/10^{-2}	2 180
C_6H_5	C_6H_5......	1	2	55	63	-	2 100, 2 200
C_6H_5	C_6H_5......	2	1	63	63	-	2 150
C_6H_5	C_6H_9(**)...	1	1	70	42	-	2 120
C_6H_5	nC_3H_7.....	1	2	75	40	-	2 090, 2 200
C_6H_5	H.........	1	1	85	23	140/1,5	(*) 2 030 (a)
C_6H_5	H.........	1	2	48	55	-	(*) 2 030 (b)
C_2H_5	CH_3.......	1	2	83	-	70/0,5	2 040, 2 100, 2 230, 2 380

(*) $\nu(\equiv CH)\ cm^{-1}$; (a) 3 270; (b) 3 300; (**) Cyclohexène-1 yl.

Pour la préparation des arsines (I) on peut parfois utiliser avantageusement les alcynures alcalins dans les hydrocarbures

$$(C_6H_5)_2AsCl + NaC{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow[\text{Rdt 96 \%}]{\text{Hexane}} (C_6H_5)_2As{-}C{\equiv}C{-}CH_3$$

L'emploi de l'ammoniac liquide, dans le cas du diacétylène conduit à un mélange de $(C_6H_5)_2As{-}(C{\equiv}C)_2H$ (Rdt 25 %) et de $(C_6H_5)_2As{-}(C{\equiv}C)_2{-}As(C_6H_5)_2$ (Rdt 40 %, F 115°C).

La diphényl-éthynyl-arsine possède les propriétés des acétyléniques vrais. Elle se condense avec les dérivés carbonylés (tableau II).

TABLEAU II.

Dérivé carbonylé.	Agent de condensation (*).	Produit formé (**).	Rdt(%).	F(°C).
Benzophénone	KOH (3 moles/mole) Magnésien	$R{-}C(OH)(C_6H_5)_2$	87 60	136
Cyclohexanone	KOH (1 mole/mole)	R——(OH)⟨ H ⟩	87	57
Anhydride carbonique....	Magnésien	R—COOH	58	130

(*) Le solvant utilisé est toujours le tétrahydrofuranne.
(**) $R = (C_6H_5)_2As{-}C{\equiv}C{-}$.

L'oxydation des arsines acétyléniques est plus difficile que celle des phosphines correspondantes ([8]). L'eau oxygénée en solution acétique ou acétonique fournit, soit l'oxyde, soit l'hydroxyde correspondant. Ce dernier se déshydrate à chaud ou dans un dessiccateur pour donner l'oxyde (tableau III).

TABLEAU III.

Produits d'oxydation des arsines (I).	Solvant.	Rdt (%).	F (°C).	Infrarouge ν(C≡C) ± 10 cm⁻¹.
$(C_6H_5)_2As(O){-}C{\equiv}C{-}(OH)C(C_6H_5)_2$....	CH_3COOH	90	260 déc.	2 200
$(C_6H_5)_2As(OH)_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2CH_3$........	CH_3COCH_3	95	80	2 190
$(C_6H_5)_2As(O){-}C{\equiv}C{-}CH_2CH_3$..........	([a])	95	130	2 190
$(C_6H_5)_2As(OH)_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3$............	CH_3COOH	95	68	2 190
$(C_6H_5)_2As(O){-}C{\equiv}C{-}CH_3$..............	([a])	95	105	2 190
$(C_6H_5)_2As(O){-}C{\equiv}C{-}(OH)$⟨ H ⟩.....	CH_3COOH	90	205	2 180

([a]) Par séchage sous vide ou dessiccateur.

La quaternarisation des arsines (I) est difficile à réaliser dans l'éther, même lorsque $R = C_2H_5$. Elle est notablement accélérée au reflux de l'acétonitrile (tableau IV).

TABLEAU IV.

Arsines.	Agent de méthylation.	Solvant (reflux).	Temps.	Arsoniums quaternaires. Rdt(%).	F (°C).
$(C_6H_5)_2As{-}C{\equiv}C{-}C(OH)(C_6H_5)_2$.	Iodure	Éther	3 mois	10	260 déc.
$(C_2H_5)_2As{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$	» »	» Acétonitrile	15 jours 4 h	8 92	137 déc.
$(C_6H_5)_2As{-}C{\equiv}C{-}CH_3$...........	Tosylate	»	12 h	30	170
$(C_6H_5)_2As{-}C{\equiv}CH$..............	»	»	12 h	10	159

Le tosylate de diphényl-éthynyl-méthyl-arsonium en solution dans le chloroforme présente une bande de vibration ≡CH en infrarouge à 3 280 cm^{-1}. A l'état solide, cette bande est fortement déplacée, $\nu = 3\,095$ cm^{-1} ($\Delta\nu = 185$ cm^{-1}).

Le même genre de phénomène se retrouve dans la série des sels de propargyl-arsonium $[(C_6H_5)_2^+As(R'')\,CH_2—C≡CH]\,X^-$.

Ces composés sont obtenus par réaction d'un bromure ou d'un tosylate de propargyle au reflux de l'acétonitrile pendant 3 à 4 h (tableau V).

TABLEAU V.

R".	X.	F (°C).	Rdt (%).	ν(≡CH) (cm^{-1}) KBr (*).	ν(≡CH) (cm^{-1}) $CHCl_3$ (*).	Δν (cm^{-1}) (***).
C_6H_5	Br	246 déc.	97	3 150	3 300	150
C_6H_5	I (**)	196 déc.	98	3 165	3 300	135
C_2H_5	Br	194 déc.	99	3 180	3 305	125
C_2H_5	I (**)	178	98	3 195	3 305	110
C_6H_5	Tosylate	215 déc.	92	3 190	3 300	110
C_2H_5	»	{ 129 { 144	78	{ 3 205 { 3 200	3 305	{ 110 { 105

(*) ± 10^{-1}.

(**) Les dérivés iodés sont obtenus par échange d'halogène à partir des bromés en solution aqueuse ou alcoolique.

(***) Cet important abaissement à l'état solide pourrait traduire l'existence d'une liaison hydrogène entre l'anion et l'hydrogène acétylénique au sein du cristal.

Les bromo-acétyléniques $Br—(C≡C)_2R'$ réagissent sur la triéthyl-arsine (éther, 48 h, température ambiante) pour donner les sels d'arsonium diacétyléniques correspondants :

$[(C_2H_5)_3^+As—C≡C—C≡C—CH_3]\,Br^-$ (F 160°C; Rdt 98 %)

$[(C_2H_5)_3^+As—C≡C—C≡C—C_6H_5]\,Br^-$ (F 170-180°C déc., Rdt 95 %)

Les spectres de résonance magnétique nucléaire de quelques-uns des produits obtenus ont été enregistrés à 60 Mc/s (Varian A 60).

Les déplacements chimiques des protons ≡C—H et ≡C—CH_3 ont été déterminés à dilution infinie dans le tétrachlorure de carbone ou dans le deutéro-chloroforme (tétraméthylsilane comme référence interne).

TABLEAU VI.

Arsines.	δ (10^{-6}).	Arsines.	δ (10^{-6}).
$(C_6H_5)_2As—C≡CH$	2,82	$(C_6H_5)_2As—C≡C—C≡C—CH_3$	1,97
$(C_6H_5)_2^+As(CH_3)—C≡CH\,TsO^-$	4,50	$(C_2H_5)_2As—C≡C—C≡C—CH_3$	1,96
$(C_6H_5)_2As—C≡C—C≡CH$	2,12	$(C_2H_5)_2^+As(CH_3)—C≡C—C≡C—CH_3\,I^-$ ...	2,08
$(C_6H_5)_2As—C≡C—CH_3$	2,05	$(C_2H_5)_3^+As—C≡C—C≡C—CH_3\,Br^-$	2,14
$(C_6H_5)_2As(O)—C≡C—CH_3$	2,10	$(C_6H_5)_2As—C≡C—C≡C—C≡C—CH_3$	1,97
$(C_6H_5)_2^+As(CH_3)—C≡C—CH_3\,TsO^-$ ...	2,28	$As—(C≡C—CH_3)_3$	1,96

(*) Séance du 2 août 1965.
(1) E. De Mahler, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 29, 1921, p. 1071.
(2) H. Wieland, *Ann. Chemie*, 431, 1923, p. 30.
(3) H. Hartmann, C. Beermann et H. Czempik, *Angew. Chem.*, 67, 1955, p. 233.
(4) H. Hartmann et G. Nowak, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 290, 1957, p. 348-351.
(5) H. Hartmann, W. Reiss et B. Karbstein, *Naturw.*, 46, 1959, p. 321.
(6) H. Hartmann, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 173.
(7) J. F. Arens et W. Voskuil, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 83, 1964, p. 1301.
(8) C. Charrier, M. P. Simonin, W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1537.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence d'un acide aminé nouveau dans les tissus de crown-gall.* Note de Mlle **Arlette Ménagé** et M. **Georges Morel**, transmise par M. Roger-J. Gautheret.

Les tissus de crown-gall renferment un acide aminé nouveau l'acide octopinique qui n'existe pas dans les tissus normaux correspondants.

La transformation tumorale induite par l'*Agrobacterium tumefaciens* provoque de nombreuses déviations du métabolisme azoté. L'une des manifestations de ces déviations est l'apparition, dans les tissus tumoraux, d'un certain nombre d'acides aminés qu'on ne rencontre pas dans les tissus normaux, tels que la lysopine, découverte par Lioret ([1]), ou l'octopine ([2]) dont nous avons récemment signalé la présence dans diverses tumeurs végétales.

Lorsqu'on effectue des chromatogrammes à deux dimensions, dans le mélange butanol-acide acétique-eau et phénol métacrésol, d'acides aminés de divers tissus de crown-gall : Scorsonère, Tabac, Vigne, Topinambour, on remarque constamment, après révélation à la ninhydrine, la présence d'une substance inconnue, dans la région de l'ornithine.

Or, au cours de la détermination de l'octopine isolée de ces tumeurs, nous avons été amenés à dégrader cette molécule par la baryte. Dans ces conditions, on hydrolyse le groupement amidine et l'on obtient l'acide aminé correspondant : l'acide octopinique, qui est l'homologue inférieur de la lysopine :

$$\begin{array}{c} NH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH-COOH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad NH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_3-CH-COOH \end{array}$$

Nous avons alors constaté que le R_f de cet aminoacide dans différents solvants correspond exactement à celui de la substance inconnue des tissus de crown-gall.

Pour avoir une vérification supplémentaire de la nature de cette substance inconnue, nous avons effectué un chromatogramme sur colonne de résine polystyrène sulfoné, avec l'analyseur automatique « Technicon ».

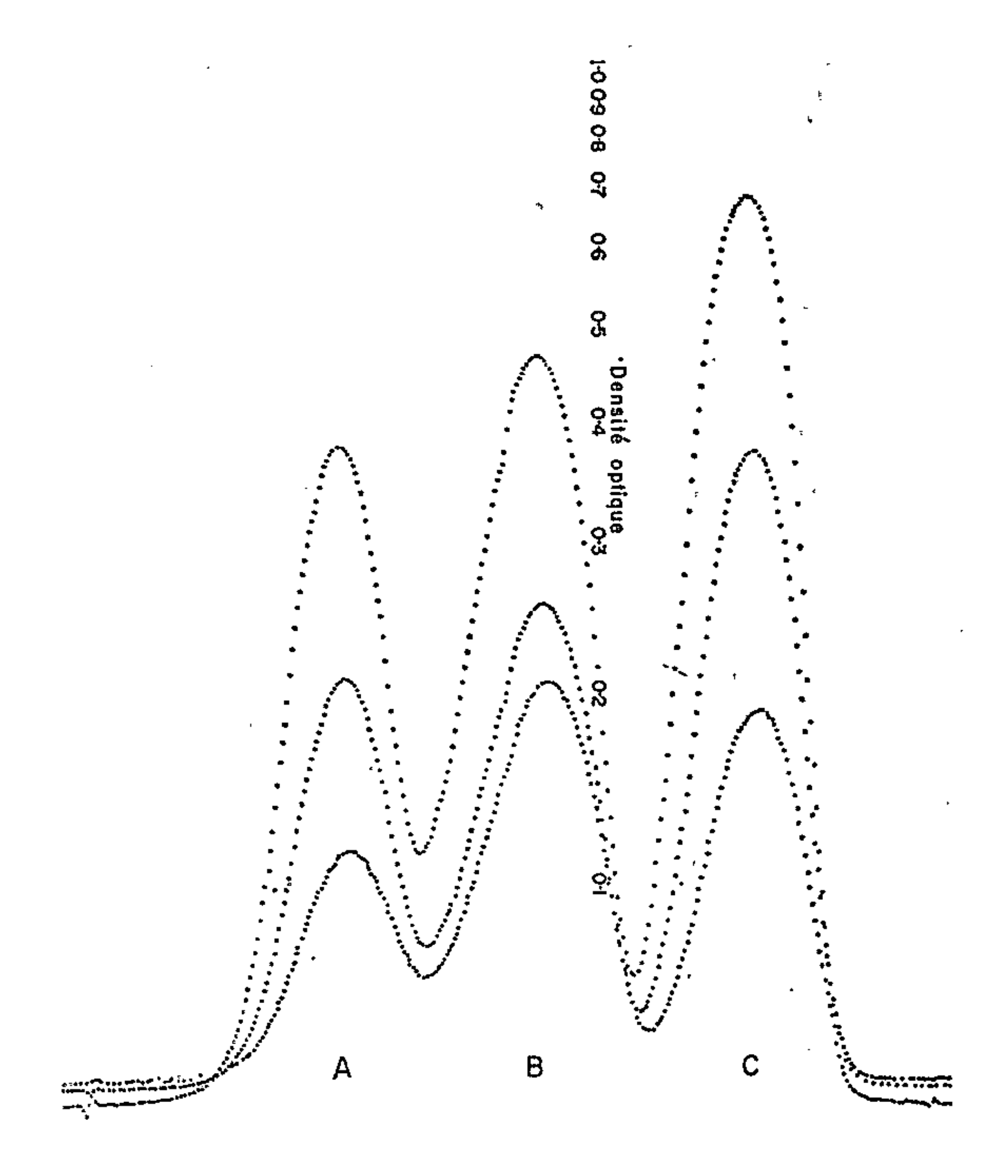
Nous avons alors constaté que la substance inconnue s'éluait exactement au même endroit que l'acide octopinique de synthèse, entre la glycine et l'alanine.

Nous pensons donc pouvoir affirmer que cet aminoacide inconnu est identique à l'acide octopinique. Étant donné la présence de fortes quantités d'octopine dans les tissus de crown-gall, on aurait pu penser que cet aminoacide provenait de l'hydrolyse de cette octopine qui s'accumule dans le tissu.

Or, des expériences de biosynthèse, à l'aide de précurseurs marqués, nous ont montré que ceci était inexact.

Lorsqu'on cultive pendant 4 jours des tissus de tumeur de Tabac — qui renferment beaucoup d'octopine — en présence d'arginine ^{14}C, on constate que l'octopine est très fortement marquée tandis que l'activité de l'acide octopinique est à peine décelable.

Par contre, lorsque ces tissus sont cultivés en présence de ^{14}C-pyruvate, on marque l'acide octopinique sans marquer l'octopine. Cette dernière n'est marquée qu'en présence de ^{14}C-pyruvate et de DPNH, et en ce cas on ne retrouve aucune activité dans l'acide octopinique.



Portion d'une bande d'enregistrement
des acides aminés libres de tumeur de crown-gall de Tabac.
On voit, en B, le pic de l'acide octopinique,
se situant à mi-chemin entre la glycine A et l'alanine C.

Ces expériences montrent donc clairement qu'en aucun cas l'octopine n'est un précurseur direct et que la synthèse de l'acide octopinique se fait par une voie entièrement différente.

La présence, dans les tissus de crown-gall, de trois substances étroitement apparentées par leur reste d'alanine : la lysopine, l'octopine et l'acide octopinique, semble indiquer une déviation importante du métabolisme du pyruvate dans ces tumeurs.

(1) C. Lioret, *Bull. Soc. Physiol. végét.*, 9, 1963, p. 113.
(2) A. Ménagé et G. Morel, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4795.

(*C. N. R. A., Route de Saint-Cyr, Versailles.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Effet de l'hypophysectomie sur les corpuscules de Stannius de l'Anguille.* Note (*) de Mlle **Madeleine Olivereau** et M. **Maurice Fontaine**, Membre de l'Académie ([1]).

Chez l'Anguille femelle hypophysectomisée depuis plusieurs mois, l'étude histologique des corpuscules de Stannius met en évidence des modifications suggérant l'idée d'une stimulation : hypertrophie du noyau, statistiquement significative, et du nucléole, activité mitotique, développement de l'ergastoplasme. Plusieurs hypothèses sont envisagées pour tenter d'expliquer cette réaction.

Malgré la description de quelques images cytologiques chez l'Anguille femelle ([2]) et celle très succincte d'un cycle biologique chez *Colisa lalia* ([3]), l'histophysiologie des corpuscules de Stannius est encore peu connue. L'étude en microscopie électronique ([4]) précise le mécanisme de formation des granules sécrétoires dans la partie basale des cellules, en particulier après une stimulation produite par l'injection de pilocarpine, et l'utilisation de cytidine et de leucine tritiées révèle un métabolisme particulièrement actif ([5]).

Si la nature de la ou des substance (s) synthétisée (s) ou accumulée (s) dans les corpuscules de Stannius demeure encore controversée [([6]) ([7]), ([8])], il semble que la présence d'une hypertrophie nucléaire et nucléolaire, l'apparition d'une activité mitotique et un accroissement du volume de ces organes restent des critères histologiques qui indiquent une activation glandulaire, soit primaire, soit secondaire à une stimulation d'origine hypophysaire ou provoquée par un traitement expérimental. Ainsi, la forte stimulation des corpuscules de Stannius après administration d'aldactone ([9]) coïncide avec une hypersécrétion d'hormone corticotrope (ACTH) endogène, décelée par l'étude histologique de la *pars distalis* rostrale de l'hypophyse ([10]). Cependant, cette hypersécrétion d'ACTH ne paraît pas jouer un rôle capital dans la réponse observée : le blocage de la 11 β-hydroxylation des stéroïdes surrénaliens par la métopirone entraîne également une réaction hypophysaire aussi intense que celle causée par l'aldactone ([11]), mais ne détermine qu'une réaction modérée des corpuscules de Stannius ([12]), qui n'est pas complètement abolie après hypophysectomie.

Afin de préciser le lien éventuel entre l'hypophyse et les corpuscules de Stannius, nous avons examiné ces organes chez 12 anguilles femelles jaunes hypophysectomisées depuis 3 à 16 mois ; leur structure histologique est comparée à celle de 10 animaux intacts ou opérés témoins (anesthésie et fraisage de l'os sans ablation de la glande). Les corpuscules sont immédiatement fixés au mélange de Bouin alcoolique et colorés par l'hémalun-éosine, le tétrachrome d'Herlant, le PAS (acide periodique-fuchsine de Schiff), le vert de méthyle-pyronine et le bleu de toluidine pour la recherche de l'acide

ribonucléique (RNA). La digestion salivaire (1 h à 37°C) suivie du PAS permet de différencier le glycogène des constituants mucopolysaccharidiques. L'incubation en présence de ribonucléase (1 mg/ml) à 37°C (1 h 30 mn), permet de vérifier la nature des composés colorés par la pyronine et donnant une métachromasie pourpre en présence de bleu de toluidine, les réactions devenant négatives après action de la ribonucléase. La totalité de l'hypophysectomie est vérifiée à l'autopsie par l'examen de la base du crâne et histologiquement sur des coupes sériées du cerveau.

L'opération témoin ne modifie pas sensiblement la structure des corpuscules (*fig.* 1). Celle-ci est très voisine de celle déjà décrite chez le mâle ([13]) et essentiellement folliculaire, les organes étant entourés par une épaisse capsule conjonctive. Les cellules sont assez allongées, avec un noyau irrégulièrement localisé à la base ou l'apex (*fig.* 2); la région apicale est probablement plus riche en lipides car elle apparaît assez vacuolisée après fixation au mélange de Bouin. La confluence des apex vacuolaires entraîne la formation d'une lumière de diamètre variable qui ne serait qu'un artefact d'après l'examen en microscopie électronique ([5]). Le glycogène est assez abondant; la base de la cellule est plus riche en fines granulations PAS +, non glycogéniques, résistant à la digestion salivaire et colorables par le bleu d'aniline. L'activité mitotique fait généralement défaut; seuls deux témoins opérés présentent des mitoses occasionnelles. Le noyau est grisâtre avec une membrane peu colorable et un petit nucléole, pas toujours discernable. Il a souvent la forme d'un ellipsoïde plus ou moins allongé, son volume variant de 13 à 58 μ^3; le même calcul effectué sur les noyaux sensiblement

Explication des Planches.

Fig. 1. — Corpuscule de Stannius d'une anguille témoin conservée 16 mois en captivité. Structure vésiculaire typique. Petits noyaux irrégulièrement répartis par rapport à la membrane limitante (G × 350.)

Fig. 2. — Aspect sensiblement identique chez une anguille témoin opérée depuis 3 mois. (G × 350.)

Fig. 3. — Anguille hypophysectomisée depuis 16 mois. Les vésicules tendent à fusionner, la « pseudo-lumière » disparaît, l'hypertrophie cellulaire et nucléaire est évidente. (G × 350.)

Fig. 4. — Vue générale tangentielle d'un corpuscule 16 mois après hypophysectomie, montrant les îlots primitifs encore limités par du tissu conjonctif, et entourés par du tissu en pleine prolifération. (G × 150.)

Fig. 5. — Zone périphérique du corpuscule précédent montrant la pénétration du tissu conjonctif (C) par des cellules hypertrophiées sans organisation lobulaire. (G × 350.)

Fig. 6. — Limite des zones primitives et néoformées du corpuscule précédent. Les cordons compacts présentent une activité mitotique notable (flèches). (G × 350.)

Fig. 7. — Corpuscule d'une Anguille hypophysectomisée depuis 14 mois. Coloration par le vert de méthyle-pyronine. La masse sombre à la base des cellules est du RNA (G × 1150.)

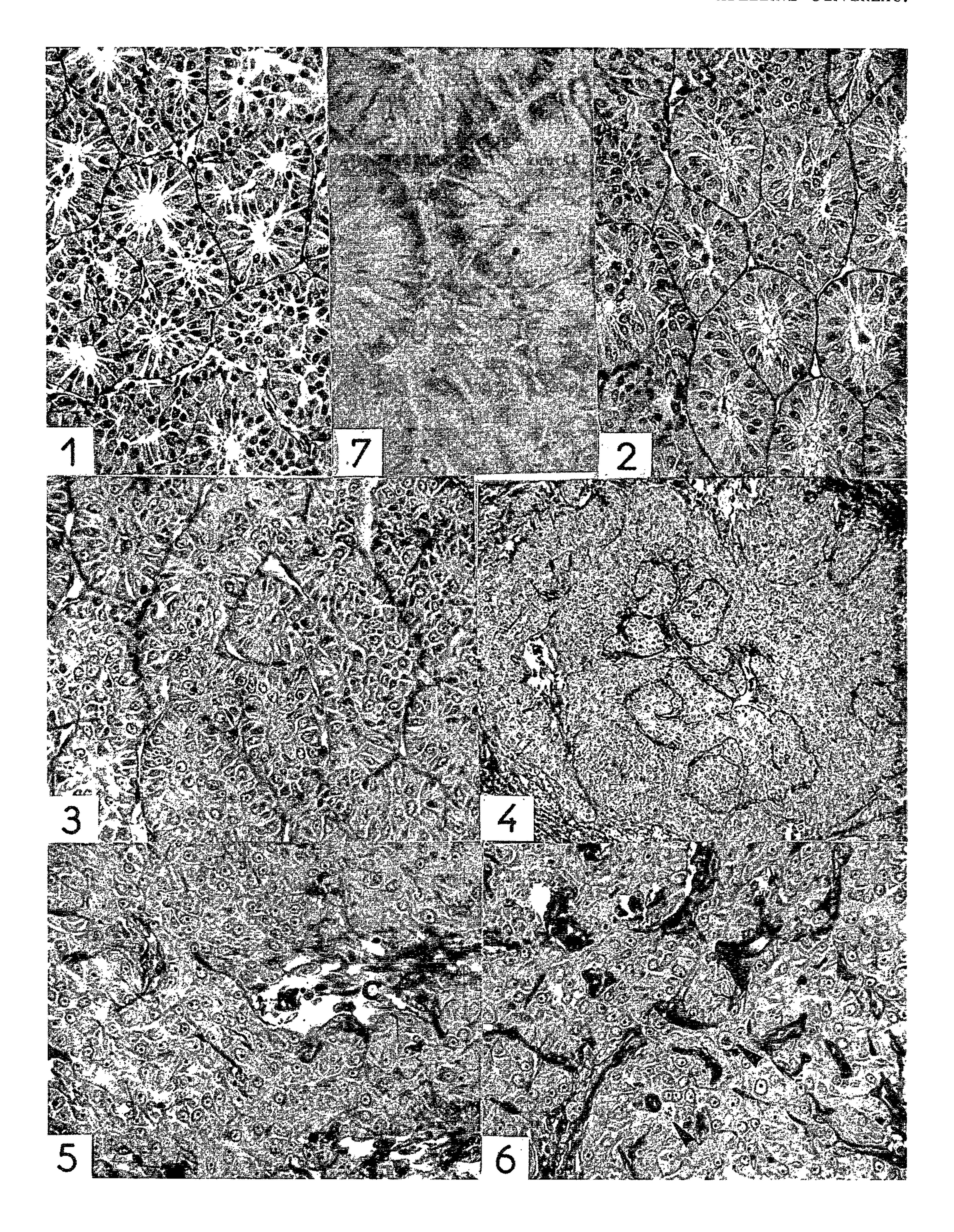

1
7
2
3
4
5
6

TABLEAU I.

Poids (g).	R. G. S.	Traitement.	Délai en mois.	Mitoses sur 10 coupes.	Diamètre du noyau (μ).	Volumes nucléaires (μ³). Noyaux ronds.	Noyaux ovales.	Moyenne des noyaux arrondis.
Mâles argentés :								
40-80......	-	Témoins	-	0	4,35-5	-	-	50,53 ± 7,55
Femelles :								
650........	1,72	Témoin	5	0	4,81	57,85	19,5- 54	57,85
890........	1,11	Hypo-physectomisé	5	0	5,14	70,72	47,8- 84,5	70,72
247........	1,28	»	3	0	5,25	75,25	-	75,25
180........	0,72	Témoin	12	0	3,88	30,37	13 - 18,7	-
165........	0,69	»	12	0	4,26	40,20	13 - 25,7	35,27 ± 5
216........	0,26	Témoin opéré	3	0	4,40	44,29	-	-
254........	1,35	»	3	4	4,64	51,95	-	47,66 ± 3,90
363........	0,51	»	3	4	4,48	46,76	-	-
345........	0,63	Hypo-physectomisé	14	29	5,29	76,98	-	-
375........	0,51	»	14	30	5,44	83,71	23,4- 97,5	
111........	0,78	»	9	0	5	65	29 - 63	74,91 ± 3,89
125........	0,83	»	8	0	5,22	73,93	31,8-151,8	$t = 6{,}06$
								$P < 0{,}01$
115........	1,66	Témoin	16	0	4,83	58,59	38,2- 58,2	-
300........	0,55	»	16	0	4,65	52,28	-	54,11 ± 1,44
160........	1,68	»	16	0	4,67	52,96	16,2- 58,2	-
240........	1,27	»	16	0	4,66	52,62	-	-
250........	0,94	Hypo-physectomisé	16	0	5,89	106,25	18,7- 38	-
145........	0,91	»	16	13	5,92	107,89	-	-
200........	1,12	»	16	1	5,88	105,72	-	105,09 ± 4,79
145........	0,98	»	16	0	5,54	88,42	-	$t = 8{,}35$
155........	0,61	»	16	0	5,74	98,34	-	$P < 0{,}001$
115........	0,39	»	16	62	6,20	123,93	-	

sphériques donne une valeur de 35,27 et 54,11 μ³ pour les deux lots étudiés, la valeur du groupe témoin opéré étant de 47,66 μ³, valeur très proche de celle observée chez le mâle argenté (50,53 μ³) (tableau I). La pyronine et le bleu de toluidine ne permettent pas de distinguer le réticulum endoplasmique.

Chez l'anguille sacrifiée trois mois après hypophysectomie et chez deux autres après des délais plus longs, les cellules appartiennent à deux types très distincts : l'un est représenté par quelques éléments étroits, encore riches en glycogène, au noyau étiré et sombre, paraissant en voie de dégénérescence. Parfois, un de ces noyaux est rejeté dans la « pseudolumière » centrale, sans que des images de fonte holocrine (²) soient reproduites. L'autre type, fortement prédominant, correspond à des cellules

hypertrophiées avec un gros noyau rond, très clair, dont la membrane est beaucoup plus chromophile, et le nucléole évident. Une activité mitotique est décelable. Le volume nucléaire est nettement accru. Le glycogène est raréfié, mais la quantité de lipides reste importante d'après le degré de vacuolisation observé. L'anguille sacrifiée après cinq mois présente une structure intermédiaire : abondance de noyaux ronds, mais persistance de noyaux ovales répartis plus uniformément à la base de la cellule. On note une réduction des granulations PAS + basales et le maintien d'une importante vacuolisation apicale.

Chez les huit autres anguilles hypophysectomisées, les modifications structurales et histologiques sont caractéristiques : remplacement des vésicules par des cordons cellulaires plus épais, vraisemblablement par disparition de certaines membranes conjonctives entourant les vésicules initiales, favorisant ainsi leur anastomose. Les cellules périphériques possèdent une base élargie, formant souvent une palissade assez régulière. Le noyau est hypertrophié, clair, presque sphérique et le nucléole devient particulièrement volumineux (*fig.* 3). Les valeurs des volumes nucléaires rapportées dans le tableau I et les calculs statistiques effectués montrent qu'il y a une augmentation très significative ($P < 0{,}001$) chez les animaux hypophysectomisés par rapport aux témoins opérés et aux témoins. La vascularisation est généralement accrue. Dans quatre cas, on observe une activité mitotique importante (*fig.* 6). Chez plusieurs animaux, surtout 16 mois après l'opération, on note un amincissement de la capsule conjonctive et son invasion par des cellules issues du corpuscule qui peuvent s'organiser ultérieurement en petites vésicules. Le plus souvent, elles forment des cordons compacts (*fig.* 4, 5 et 6) qui pénètrent entre les vésicules périphériques ou bien les longent à l'intérieur de la capsule qui est progressivement dissociée. C'est dans ces cordons très actifs qui ont tendance à s'insinuer jusque dans le tissu lymphoïde du rein qu'on rencontre les nucléoles les plus volumineux et les mitoses les plus nombreuses; certains noyaux deviennent irréguliers dans les cellules déformées par leur migration apparente. Le cytoplasme basal, infranucléaire est riche en substances colorables par le bleu d'alizarine, lui donnant un aspect fibrillaire; il s'agit de RNA dont la nature est vérifiée par coloration avec la pyronine, métachromasie avec le bleu d'aniline et inactivation après ribonucléase (*fig.* 7). Cette localisation est en accord avec celle de l'ergastoplasme et des ribosomes [4]. Dans les cellules centrales plus arrondies ou polygonales, ayant perdu leur polarité par rapport à la membrane conjonctive basale, il n'est pas rare de trouver du RNA tout autour du noyau, localisation qui peut même s'observer chez l'anguille normale [5]. La corrélation entre la quantité de RNA et la synthèse des protéines, mise en évidence par l'emploi de cytidine-^{3}H chez l'anguille témoin ou injectée de pilocarpine [3] laisse supposer que l'hypophysectomie s'accompagne également d'un accroissement des phénomènes de synthèse

dans les corpuscules de Stannius. La prolifération périphérique, avec tendance à l'infiltration rénale observée dans un cas, rappelle celle notée chez le Saumon du Pacifique, *Oncorhynchus tshawytscha*, capturé en eau de mer, deux mois avant le frai (Olivereau, inédit).

Ces observations n'apportent pas de données sur la nature de la sécrétion des corpuscules de Stannius malgré la mise en évidence antérieure ([13]) de lipides, de phospholipides et de glycoprotéines, mais il paraît intéressant de mentionner l'apparition spontanée, en l'absence d'hypophyse, d'images histologiques d'hyperactivité similaires à celles consécutives à certains traitements expérimentaux. Les hypertrophies cellulaires, nucléaires et nucléolaires ne sont donc pas obligatoirement liées à l'hypersécrétion d'une stimuline hypophysaire. Il ne faut cependant pas conclure que l'hypophyse exerce une action inhibitrice sur les corpuscules de Stannius, ni que leur ablation ne produit pas de modifications directes ou indirectes sur la structure de l'hypophyse.

L'hypophysectomie est suivie de diverses modifications endocriniennes. D'une part, elle provoque une atrophie importante de l'interrénal ([14]); il n'est pas impossible que les corpuscules, dont le rôle dans l'osmorégulation est bien établi [([7]), ([8]), ([15])] interviennent pour compenser l'hypoactivité de l'interrénal, mais nous ignorons la nature du mécanisme mis en jeu. La synthèse d'aldostérone n'a pas été observée dans ces organes [([16]), ([17])] d'ailleurs dépourvus de Δ^5-3β-hydroxystéroïde- déshydrogénase ([18]). L'élaboration d'un principe hypertenseur a été démontrée dans les corpuscules de l'anguille ([17]) mais Page et Pickford (Communication personnelle, 1961) n'ont pas décelé de rénine ni de substance similaire dans les corpuscules de Morue. L'Angiotensine II provoque une légère stimulation de la structure histologique de l'interrénal, sans modification nette de celle des corpuscules (Olivereau, inédit). Rappelons que chez le Rat, l'hypophysectomie s'accompagne d'un accroissement des granulations de l'appareil juxtaglomérulaire et de la teneur en rénine du rein, et d'un maintien de la zone glomérulaire corticosurrénalienne malgré une chute de la sécrétion d'aldostérone ([19]). D'autre part, la glande thyroïde est également hypoactive après hypophysectomie ([20]), mais sa stimulation après stanniectomie a été signalée ([21]). Se peut-il que les corpuscules participent au maintien de l'équilibre électrolytique en luttant contre l'hypothyroïdie concomitante ? Cette hypothèse apparaît moins vraisemblable car les corpuscules ne présentent pas de modification nette après radiothyroïdectomie ou administration de thyroxine. (Olivereau, inédit). Les corpuscules peuvent aussi s'opposer à la chute de la natrémie observée après hypophysectomie, bien que celle-ci n'entraîne pas la mort de l'anguille conservée en eau douce ([22]) contrairement aux observations réalisées chez d'autres espèces [*Fundulus*, *Xiphophorus*, *Pœcilia*... revue in ([23]) et *Tilapia* ([24])].

Une dernière hypothèse mérite d'être envisagée : celle du rôle des corpuscules de Stannius dans le métabolisme du calcium. On sait que leur ablation est suivie d'une élévation très importante de la calcémie (7) qui régresse par injection d'extraits corpusculaires. Inversement, l'hypophysectomie s'accompagne d'une chute de la calcémie (25). Celle-ci pourrait donc être liée, au moins *pro parte*, aux images histologiques d'hyperactivité décelées dans les corpuscules des anguilles hypophysoprives. Il reste cependant à établir s'il existe une relation chronologique entre le déroulement de ces deux processus.

Des expériences en cours chercheront à préciser le mécanisme mis en jeu, dont l'interprétation demeure actuellement hypothétique, mais un fait demeure : l'étude histologique des corpuscules de Stannius montre qu'ils présentent des modifications structurales indiquant une stimulation chez l'anguille femelle hypophysectomisée depuis plusieurs mois.

(*) Séance du 26 juillet 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mlles J. Olivereau et G. Rousselot.

(2) G. Bobin, *Arch. Zool. exp. gén.*, 86, 1949, p. 1-17.
(3) V. G. Krishnamurthy, *Naturwissenschaften*, 51, 1964, p. 344.
(4) H. Ristow et H. Piepho, *Naturwissenschaften*, 50, 1963, p. 382-383.
(5) H. Ristow, *Inaug. Dissert. Dokt., Univ. Göttingen*, 1964, 107 pages.
(6) M. Fontaine, *Proc. XVI Congr. Internat. Zool. Washington*, 3, 1963, p. 25-34.
(7) M. Fontaine, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 875.
(8) I. Chester Jones, I. W. Henderson et D. G. Butler, *Arch. Anat. micr. Morphol. exper.*, 54, 1965, p. 53-69.
(9) M. Olivereau, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4035.
(10) M. Olivereau, *Zeit. Zellforsch. mikr. Anat.*, 63, 1964, p. 496-505.
(11) M. Olivereau et J. N. Ball, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3766.
(12) M. Olivereau, *Gen. comp. Endocrinol.*, 5, 1965, p. 109-128.
(13) M. Olivereau, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 541.
(14) M. Olivereau et H. Fromentin, *Ann. Endocrinol.*, 15, 1954, p. 805-826.
(15) J. Leloup-Hatey, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 711-715 et 991-994.
(16) J. G. Phillips et P. J. Mulrow, *Nature*, 184, 1959, p. 558.
(17) I. Chester Jones et I. W. Henderson, *J. Endocrinol.*, 32, 1965, p. III-IV.
(18) G. Chieffi et V. Botte, *Nature*, 200, 1963, p. 793-794.
(19) J. Bruinvels, J. Van Houten et J. Van Noordwijk, *Quart. J. exper. Physiol.*, 49, 1964, p. 95-102.
(20) M. Fontaine, J. Leloup et M. Olivereau, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 255-257.
(21) J. Leloup et J. Leloup-Hatey, *C. R. Soc. Biol.*, 158, 1964, p. 711-714.
(22) M. Fontaine, O. Callamand et M. Olivereau, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 513.
(23) J. N. Ball et M. Olivereau, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1443.
(24) R. I. Handin, J. Nandi et H. A. Bern, *J. exper. Zool.*, 157, 1964, p. 339-344.
(25) M. Fontaine, *Memoirs Soc. Endocrinol.*, 5, 1956, p. 69-81.

(*Laboratoire de Physiologie de l'Institut Océanographique,*
195, rue Saint-Jacques, Paris, 5e.)

ZOOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Localisation des cellules de régénération chez* Nereis diversicolor *O. F. Muller (Annélide Polychète).* Note de M. **Bénoni Boilly**, présentée par M. Étienne Wolff.

Les résultats d'irradiations totales ou régionales effectuées sur des *N. diversicolor* O. F. M., avant ou après amputation caudale, permettent de penser que chez ce Polychète les cellules régénératrices sont localisées dans le segment précédant le front de section.

Bien que l'origine des cellules blastogénétiques dans la régénération postérieure chez *Nereis diversicolor* O. F. Muller ait fait l'objet de plusieurs études, l'accord des chercheurs semble loin d'être établi [(1) à (4)]. La présence de nombreux éléments cœlomiques libres qui compliquent à l'extrême l'interprétation des coupes histologiques d'une part, et la régénération apparemment capricieuse de ce ver d'autre part, constituent des difficultés qui pourraient expliquer les contradictions. Nous avons repris cette étude en insistant particulièrement sur la partie expérimentale.

Matériel et techniques. — Les *Nereis* étudiées proviennent du port de Boulogne (5). Après avoir été soigneusement nettoyées, elles sont isolées en eau de mer normale dans des boîtes de Pétri fermées par un opercule de verre, et élevées à la température de 15-17°C; un morceau de papier filtre disposé dans la boîte est destiné à recueillir le mucus sécrété par les vers. Le maintien de la température dans les limites indiquées ci-dessus et de la concentration saline de l'eau d'élevage nous semble être une condition indispensable à une régénération homogène et régulière des *Nereis* expérimentées.

Nous avons utilisé des vers de taille moyenne (70 à 90 segments). Les sections ont été pratiquées après anesthésie (chlorétone à 1 °/₀₀ dans l'eau de mer) au niveau des 2/3 postérieurs du corps entre deux segments consécutifs. Les irradiations X totales et régionales ont été réalisées comme précédemment (6); la protection des segments non irradiés a été assurée soit par une feuille de plomb, soit par une plaque de verre anti-X. Les vers irradiés localement sont anesthésiés et maintenus à l'aide d'un fil sur un morceau de canevas reposant lui-même sur un buvard imbibé de la solution anesthésique. De nombreuses vérifications nous ont permis de constater que dans ces conditions les vers ne peuvent pas se déplacer pendant l'expérience. La dose efficace de rayons X utilisée s'élève à 22 500 r administrés en une seule séance. (Nous avons constaté que 10 000 ou 15 000 r ne suffisaient pas pour inhiber définitivement la régénération caudale de ce ver.)

Nous avons réalisé en un seul temps les expériences suivantes (*fig.*) :

1. tronçons antérieurs témoins placés complètement sous l'écran protecteur pendant toute la durée de l'irradiation;

2. irradiation totale de tronçons antérieurs;

3. irradiation localisée au dernier segment;

4. irradiation de l'ensemble du tronçon à l'exception du dernier métamère;

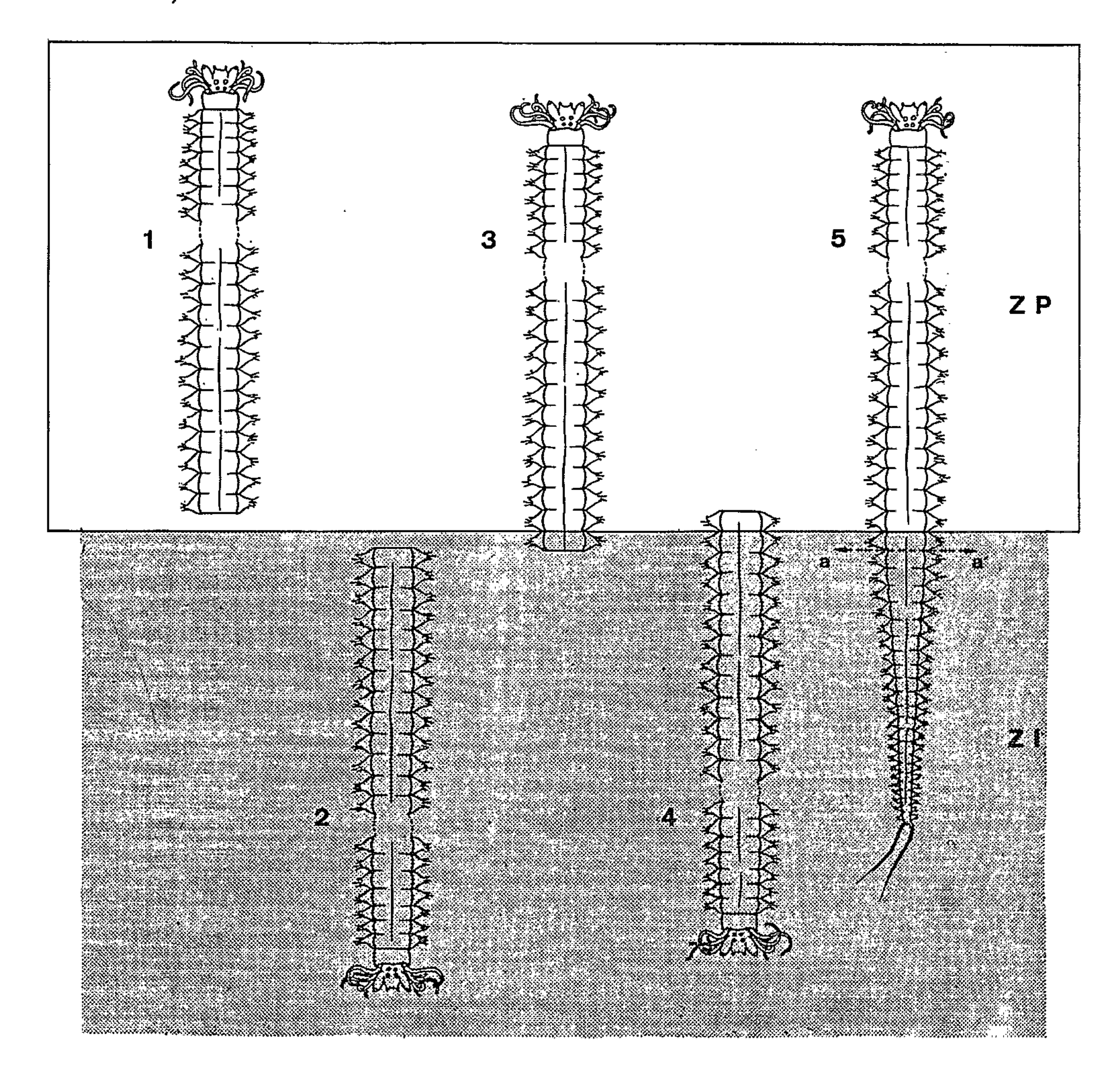


Schéma des expériences d'irradiation (1, 2, 3, 4 et 5).
ZI, zone irradiée; ZP, zone protégée; *aa'*, niveau de section.

5. irradiation du 1/3 postérieur de *Nereis* entières. La section est pratiquée immédiatement après l'irradiation de telle manière que le tronçon antérieur obtenu n'ait eu que le dernier segment irradié.

Dans chacune des expériences 2, 3, 4, trois séries d'irradiations ont été pratiquées respectivement 5, 24 et 48 h après l'amputation.

Résultats. — 1° Les témoins régénèrent 9 à 10 segments en moyenne en 2 mois; le taux de régénération est identique à celui d'individus ayant été remis définitivement en eau de mer après la section. Cette similitude de comportement indique que les conditions de l'irradiation (anesthésie

prolongée, échauffement éventuel) n'entravent pas la régénération et que d'autre part la protection utilisée est efficace.

2° Une irradiation totale inhibe la régénération postérieure. Les *Nereis* irradiées présentent généralement un petit blastème indifférencié qui apparaît dans les 15 jours suivant la section et subsiste pendant toute la durée de l'expérience (3 mois).

3° L'irradiation du dernier segment précédant la section a les mêmes effets qu'une irradiation totale. L'inhibition de la régénération ne dépend pas, à la dose employée, du temps séparant l'irradiation de la section; en outre, elle est définitive (les vers de cette série opératoire ont été suivis pendant 130 jours).

4° Les individus dont seul le métamère contigu à la section a été protégé des rayons X régénèrent comme les témoins. Cette régénération s'observe même pour les *Nereis* ayant subi l'irradiation peu après la section.

5° Les vers irradiés localement et avant l'amputation se comportent comme ceux irradiés après la section.

Une irradiation localisée au dernier segment de tronçons antérieurs inhibe donc la régénération, qu'elle soit pratiquée avant ou après l'amputation.

Conclusion. — Les irradiations localisées de tronçons antérieurs de *N. diversicolor* O. F. M. pratiquées 48, 24 et 5 h après la section montrent que, seule, l'intégrité du dernier segment conditionne la régénération. Ces résultats plaident en faveur d'une localisation des cellules régénératrices au niveau de ce métamère.

D'autre part, l'absence de régénération chez des vers dont seul le dernier segment a été irradié avant l'amputation nous autorise à repousser l'hypothèse d'une migration très précoce (dans les 5 h suivant la section) de cellules à rôle blastogénétique.

Cet ensemble de résultats semble indiquer que chez *Nereis diversicolor* O. F. Muller il n'existerait pas de migration intersegmentaire de cellules de régénération. Les éléments responsables de l'édification du blastème seraient localisés dans le métamère précédant le front de section.

(1) J. Nusbaum, *Wiss. Zool.*, 89, 1908, p. 109-163.
(2) A. Dehorne, *Arch. Zool. exp. gén.*, notes et revues, 86, 1949, p. 97-102.
(3) F. Stephan-Dubois, *Arch. Anat. Micr.*, 47, 1958, p. 605-652.
(4) H. Herlant-Meewis et A. Nokin, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 93, 1962-1963, p. 137-154.
(5) M. Defretin, Directeur de l'Institut de Biologie maritime et régionale de Wimereux (Pas-de-Calais), nous a facilité la récolte de ce matériel.
(6) B. Boilly, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1414.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Lille, Nord.*)

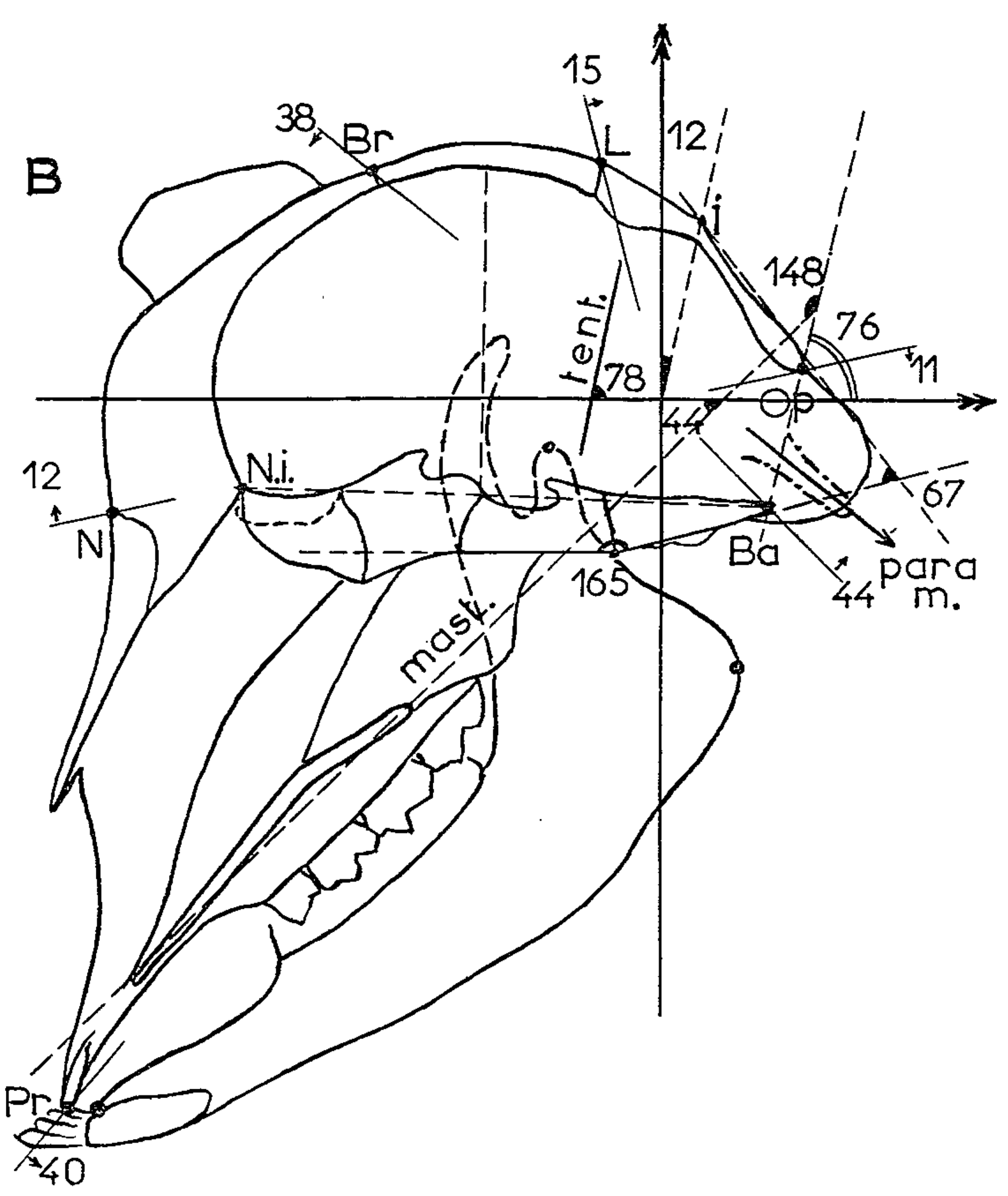
TÉRATOLOGIE. — *Modifications du squelette céphalique, chez un chevreau ectromèle de 5 mois.* Note (*) de M. **Raphaël Fenart**, transmise par M. Étienne Wolff.

L'amputation des membres antérieurs du Rat, comme l'ectromélie bithoracique chez le Chevreau, entraînent une rotation de l'arrière-crâne vers l'avant.

Les investigations relatives aux modifications céphaliques apportées par l'ectromélie bithoracique chez des Mammifères normalement quadrupèdes, ont été entreprises consécutivement aux résultats obtenus chez le rat amputé des membres antérieurs [1]. Chez ce dernier, nous avons pu démontrer que l'absence de membres antérieurs avait entraîné des changements importants dans les courbures de la colonne, dont le résultat essentiel fut de provoquer une rotation de l'arrière-crâne vers le haut et l'avant : rotation « négative » par rapport au rat témoin [2]. De plus, la direction masticatrice s'est relevée légèrement, d'où arrondissement du crâne (en section sagittale). La conclusion en a été que, dépourvu de membres antérieurs, et bien que présentant des périodes érigées, le rat amputé avait un crâne dont les caractéristiques de quadrupédie étaient accentuées (« super-quadrupédie »). En effet, nos travaux antérieurs [3], basés sur l'étude de l'anatomie comparée du crâne des Mammifères quadrupèdes, des Primates, et de l'Homme, et sur le rapprochement des ontogenèses établies sur un certain nombre d'entre eux, ont montré que l'avènement de la station droite s'accompagnait d'une rotation « positive » du postérocrâne (donc, inverse de celle présentée par nos rats amputés).

La comparaison entre le crâne d'un chevreau ectromèle ayant vécu 5 mois, et celui d'un témoin de même sexe et de même volume cérébral (mais moins âgé :) permet de tirer les mêmes conclusions que pour le rat amputé. Bien qu'ayant présenté des phases « bipèdes », ce chevreau a un crâne qui se comporte comme s'il avait subi une rotation négative plus accusée. Cela s'explique, dans les deux catégories d'animaux étudiés par le fait que l'individu (soit amputé antérieurement, soit ectromèle bithoracique) repose « habituellement » sur la face sternale du thorax, avec la tête en situation plus basse que normalement. La colonne arrive en direction plus oblique en bas et en avant, d'où les modifications observées sur l'arrière-crâne. Celles-ci sont observables sur la figure sur laquelle les crânes sont orientés vestibulairement. Cela permet de calculer quelques caractéristiques de la tête. On note par exemple : une différence de 7° (76-69) pour l'angle foraminien (entre l'horizontale vestibulaire : hor. vest., et la direction basion Ba -opisthion Op), de 11° (23-12) pour l'angle hiatique (compris entre la verticale vestibulaire : vertic. vest. et un rayon passant par l'inion : I), 8° (173-165) pour l'angle de la base du crâne (à la suture

occipito-sphénoïdale : O. S. prise sur l'exo-crâne), 12° (78-66) pour la direction du bord tentorial (tent.) du rocher, 16° pour l'angle occipito-pariétal (centré à l'inion : I et dont les côtés passent par le Lambda : L et l'opisthion : Op), et 2° (46-44) de relèvement pour la direction masticatrice (mast.). Des modifications angulaires du même sens ont été trouvées



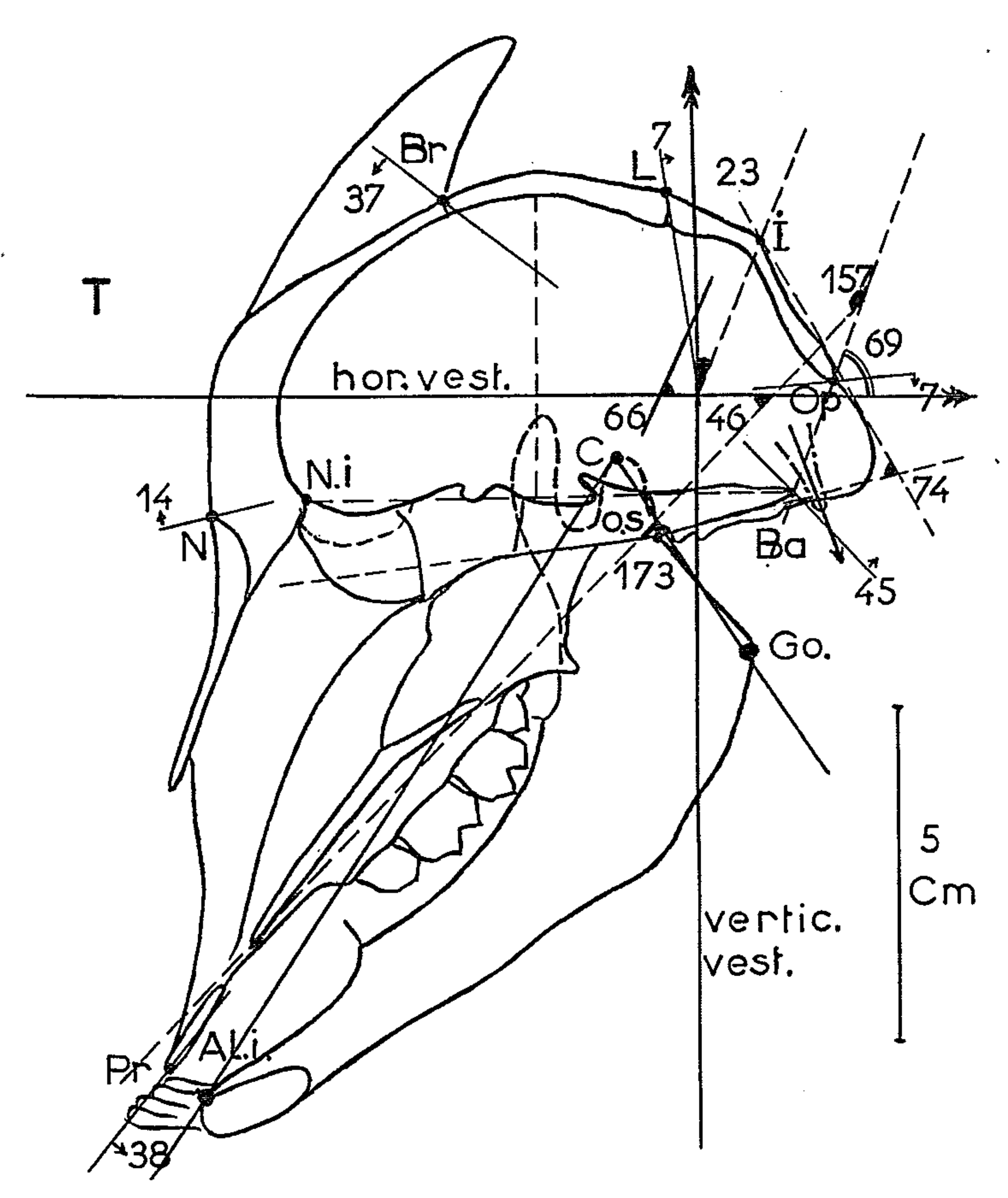
B, crâne de chevreau ectromèle.

L'orientation vestibulaire est indiquée, pour chacun, par des axes (hor. vest. et vertic. vest.) En plus des points crâniométriques cités dans le texte, et des angles qui y sont étudiés, des rayons passant par le centre des axes et les principaux points ont été tracés, et l'angulation qu'ils font avec l'axe le plus proche, indiquée.
Br, bregma; N, nasion; N. i., nasion interne; Pr, prosthion.

aussi au niveau des fenêtres de l'oreille interne (non figurées ici). Mais la plus grande différence angulaire est observable au niveau de l'apophyse para-mastoïde (para m.), elle est de 31°. Cela était aussi le cas chez le Rat.

Contrastant avec la rotation globale du postéro-crâne, le crâne antérieur est pratiquement inchangé. Ici encore, l'endo-crâne, dans le plan sagittal, est plus arrondi que chez le témoin, et la mandibule possède un angle : point alvéolaire inférieur (Al. i.)-point condylien (C) -gonion (Go). plus ouvert (de 6°), comme cela était chez le rat amputé.

Bien que ne pouvant présumer des caractéristiques vestibulaires du crâne de ce chevreau ectromèle au moment de sa naissance, il est fort vraisemblable qu'elles ne différaient en rien de celles d'un individu normal, d'abord parce que les modifications observées chez cet animal ayant vécu sans membres antérieurs, se sont révélées rigoureusement du même



T, crâne d'un témoin.

type que celles décrites chez le rat amputé (lequel était normal à sa naissance), ensuite parce que les changements portent sur les os du crâne dont la position, par rapport aux axes vestibulaires, est la plus sujette aux tractions musculaires imposées par le mode de station (muscles du cou), et enfin, à cause de l'amplitude même des modifications (31° pour l'apophyse para-mastoïde dont les insertions musculaires sont importantes).

Il est vraisemblable que les changements se produisent, chez le Chevreau ectromèle, dès que des tentatives de déplacements sont effectués par lui, c'est-à-dire très tôt après la naissance, comme nous avons pu le démontrer chez les rats amputés.

La conclusion qui s'impose est l'intervention de facteurs mécaniques sur la forme du crâne, au cours de la croissance de Mammifères normalement quadrupèdes, en rapport avec l'absence des membres antérieurs (soit par amputation, soit par ectromélie). Les résultats sont inverses de ceux qu'aurait apportés une attitude bipède véritable constante, comme le démontre l'anatomie comparée.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) R. Fenart, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2281.

(2) A. Delattre et R. Fenart, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 676.

(3) A. Delattre et R. Fenart, *L'hominisation du crâne, étudiée par la méthode vestibulaire*, C. N. R. S., Paris, 1960.

(*Laboratoire de Crâniologie comparée
de la Faculté libre de Médecine* 56, *rue du Port, Lille, Nord.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *La structure des glandes sous-maxillaires chez les souris mâles castrées, porteuses de greffons ovariens et hypophysaires.* Note de M. **Jean Desclin Jr**, transmise par M. Robert Courrier.

Des greffons ovariens placés chez des souris mâles castrées sécrètent des quantités décelables d'hormone mâle, pourvu qu'ils soient lutéinisés sous l'influence d'un greffon hypophysaire. Les glandes sous-maxillaires servent de récepteur d'androgènes.

Les glandes sous-maxillaires de la Souris sont très sensibles aux hormones mâles [(1), (2)].

Pendant la gestation et la lactation, ces glandes salivaires acquièrent une structure histologique intermédiaire entre celle observée chez la femelle cyclique d'une part, et celle du mâle d'autre part. Les androgènes responsables de cette modification proviennent de l'ovaire lutéinisé [(3), (4)].

On sait depuis longtemps que l'ovaire greffé chez un castrat mâle ne contient jamais de corps jaunes. Cependant, des formations lutéiniques peuvent apparaître dans de tels greffons si on leur adjoint une greffe d'hypophyse supplémentaire (5). De nombreuses études ont démontré l'action androgénique des greffons ovariens (6). Par contre, les travaux établissant une corrélation entre la morphologie des greffes et leur activité hormonale paradoxale ont été beaucoup moins fréquents.

Il nous a donc paru intéressant de vérifier si la structure histologique des glandes salivaires sous-maxillaires différait selon que les greffons ovariens étaient lutéinisés ou non.

Quarante-deux souris mâles C 57 BL âgées de deux mois ont été castrées et ont reçu, lors de cette opération, une isogreffe d'ovaire sous la capsule du rein. Les animaux donneurs de greffons étaient des femelles vierges immatures. Vingt-deux des animaux opérés ont reçu, outre la greffe ovarienne, une isogreffe d'hypophyse qui fut placée sous la capsule rénale au contact du greffon ovarien. Tous les animaux ont été sacrifiés deux mois après l'intervention, et les greffons ainsi que les glandes salivaires ont été prélevés pour l'étude histologique. La méthode d'étude histométrique des glandes sous-maxillaires a été décrite antérieurement (7).

Les greffons ovariens placés à côté d'une greffe hypophysaire contenaient des formations lutéiniques d'aspect actif, alors qu'en l'absence de cette hypophyse supplémentaire ils en étaient toujours dépourvus (8). L'étude histométrique des sous-maxillaires montre clairement (*voir* tableau) qu'il existe, chez les animaux porteurs d'une hypophyse supplémentaire, une stimulation du segment tubuleux à grains, témoignant ainsi de la présence de substances à activité androgénique. Il semble donc bien que les ovaires lutéinisés fabriquent plus d'hormone mâle que les greffons dépourvus de corps jaunes. Chez tous les animaux, le tractus génital mâle était

complètement atrophié et nous n'avons pu déceler à ce niveau aucune différence entre les deux groupes expérimentaux. Ceci ne doit pas nous étonner, car les quantités d'hormones mâles libérées sont probablement faibles, à en juger par l'augmentation modérée, mais nette, de l' « indice tubulaire » des sous-maxillaires, qui passe de 29,3 à 43,7. Ces glandes salivaires sont en effet beaucoup plus sensibles aux androgènes que les vésicules séminales ou la prostate ventrale (8).

Nos résultats sont en accord avec les observations de Kawashima (9) qui montrent, chez le Rat, une sécrétion d'androgènes par des greffons ovariens lutéinisés, alors qu'il n'y a pas d'hormone mâle décelable en l'absence de corps jaune. Il faut rapprocher de ces observations les expériences de Vinson et Chester Jones (10) qui démontrent, *in vitro*, la transformation accrue de progestérone en testostérone par l'ovaire de Souris lorsqu'il contient du tissu lutéinique.

« Indices tubulaires » des glandes sous maxillaires.

	Groupe Ovaire seul ($n = 20$).	Groupe Ovaire + Hypophyse ($n = 22$).
Moyennes ± écart type	29,32 ± 0,817	43,72 ± 1,078
Variance	13,345	25,635
Coefficient de variation (%)	12,19	11,5

L'analyse de variance, pratiquée sur les données après transformation logarithmique (pour homogénéiser les variances) donne une valeur de $F = 179$: la différence entre les deux groupes est statistiquement hautement significative.

(1) J. Desclin, *Arch. Biol.*, 71, 1960, p. 235.
(2) J. Raynaud, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 94, 1960, p. 400.
(3) J. Desclin, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1844.
(4) Y. Oota, *J. Fac. Sc. Univ. Tokyo*, 9, 1961, p. 291.
(5) J. Desclin, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3042.
(6) R. T. Hill, in *The Ovary*, II, S. Zuckerman Édit., Academic Press, New York, 1962, p. 231.
(7) J. Desclin, *Anat. Rec.*, 41, 1961, p. 305.
(8) M. J. Frantz et A. Kirschbaum, *Cancer Res.*, 9, 1949, p. 257.
(9) S. Kawashima, *J. Fac. Sc. Univ. Tokyo*, 9, 1960, p. 117.
(10) G. P. Vinson et I. Chester Jones, *J. Endocrinol.* 26, 1963, p. 407.

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine, Université Libre de Bruxelles*, 97, *rue aux Laines, Bruxelles.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Étude par microdiffraction électronique des particules minérales d'un poumon de mineur de charbon.* Note (*) de Mlle **Simone Prégermain**, M. **Pierre Henoc** et Mme **Christiane Normand-Reuet**, présentée par M. Albert Policard.

Identification, par une méthode de microdiffraction associée à l'observation au microscope électronique, des particules minérales contenues dans les poumons pneumoconiotiques en quantités trop faibles pour être caractérisables par la diffraction des rayons X.

Nous avons montré dans une Note antérieure (1) qu'il est possible d'obtenir des coupes ultraminces de poumon humain pneumoconiotique et de les examiner au microscope électronique dans de bonnes conditions. Nous avons donné alors une description des particules minérales observées dans les lésions pulmonaires ainsi que des réactions cytologiques provoquées par la présence des particules, mais nous ne nous étions pas attachés à préciser leur nature minéralogique.

Les méthodes classiques d'analyses chimiques ou physiques (spectrographie d'émission, diffraction des rayons X) permettent d'obtenir la composition moyenne de la totalité de la poussière se trouvant dans le poumon, mais dans notre cas, il était particulièrement utile d'identifier *in situ* les particules individuelles sur les coupes destinées à l'observation microélectronique en ayant recours à une méthode d'analyse ponctuelle. Une telle manière d'opérer présente un intérêt histologique évident et nous allons montrer qu'elle permet en outre de déceler des composants minéraux qui échappent à l'analyse par diffraction X car ils sont en proportion trop faible.

1. Choix de la méthode. — *a.* La microsonde électronique, dont Castaing a effectué la première mise au point, a été appliquée ces dernières années à d'importants travaux d'ordre biologique (2). Plus particulièrement Robertson et coll. (3) ont étudié la répartition de l'oxyde d'étain dans des poumons d'ouvriers atteints de stannose. Baud, Kimoto et Hashimoto (4) ont analysé la distribution du calcium dans l'os haversien. Even, Capitant, Rose et Roujeau (5) ont recherché les particules minérales dans les biopsies bronchiques. Galle (6) a étudié les inclusions pathologiques présentes dans les reins de malades atteints de néphropathies diverses. Cette méthode peut devenir quantitative grâce à la possibilité d'un balayage automatique de la préparation par le faisceau d'électrons d'excitation. Elle a cependant l'inconvénient de nécessiter des coupes d'au moins 1 μ d'épaisseur (6) se prêtant mal à l'observation au microscope électronique. Après quelques tentatives dans cette voie, il nous est apparu que les dimensions des particules que nous cherchions à identifier

étaient généralement trop faibles (l'une au moins de ces dimensions est trop souvent inférieure au micron) pour permettre une analyse et un repérage convenables à la microsonde.

b. Nous avons effectué quelques examens en microradiographie par projection. Le pouvoir séparateur de l'appareil utilisé, bien qu'un peu supérieur à celui de la microsonde est encore trop faible pour permettre de différencier convenablement les particules observées au microscope électronique.

c. Seule la microdiffraction effectuée sur le microscope utilisé pour l'observation (Siemens-Elmiskop I) nous a permis de sélectionner chaque particule observée avec une précision suffisante et d'en déterminer la nature. Une métallisation préalable de nos préparations à l'aluminium a rendu possible la mesure des paramètres cristallins avec une bonne précision. Nous avons utilisé un diaphragme de sélection permettant d'isoler des plages de 1 μ de diamètre. L'interprétation des diagrammes de monocristaux a été facilitée grâce à la détermination préalable, par diffraction X, de la nature minéralogique des principaux constituants minéraux de la poussière présente dans le poumon observé. Cette méthode présente, en plus de la possibilité offerte par la microscopie électronique de localiser avec une grande précision et d'examiner à fort grossissement la plage étudiée, l'avantage de préciser le système cristallin des particules observées tandis que les deux autres méthodes citées ci-dessus ne peuvent en donner que la composition chimique.

2. Résultats obtenus. — *a. Localisation des minéraux préalablement identifiés par diffraction X.* — Nous avons examiné des coupes provenant du poumon d'un homme de 43 ans, mineur de charbon, ayant travaillé 13 ans à des postes exposés aux poussières. Les observations histopathologiques infrastructurales ont été exposées en détail dans une autre publication [7]. Nous avons utilisé, en plus des prélèvements habituels pour la microscopie électronique, une pièce conservée dans le formol dont nous avons isolé la poussière dans laquelle la diffraction X a mis en évidence de l'illite, de la kaolinite, du quartz.

Les argiles (surtout illite et kaolinite) sont, de loin, les minéraux les plus répandus dans la poussière de mine. Elles sont monocliniques ou approximativement monocliniques [8] mais possèdent une structure

Explication des Planches.

Fig. 1. — Particule d'illite (I) coupée perpendiculairement au plan (001), au-dessous d'une particule de charbon (Ch).

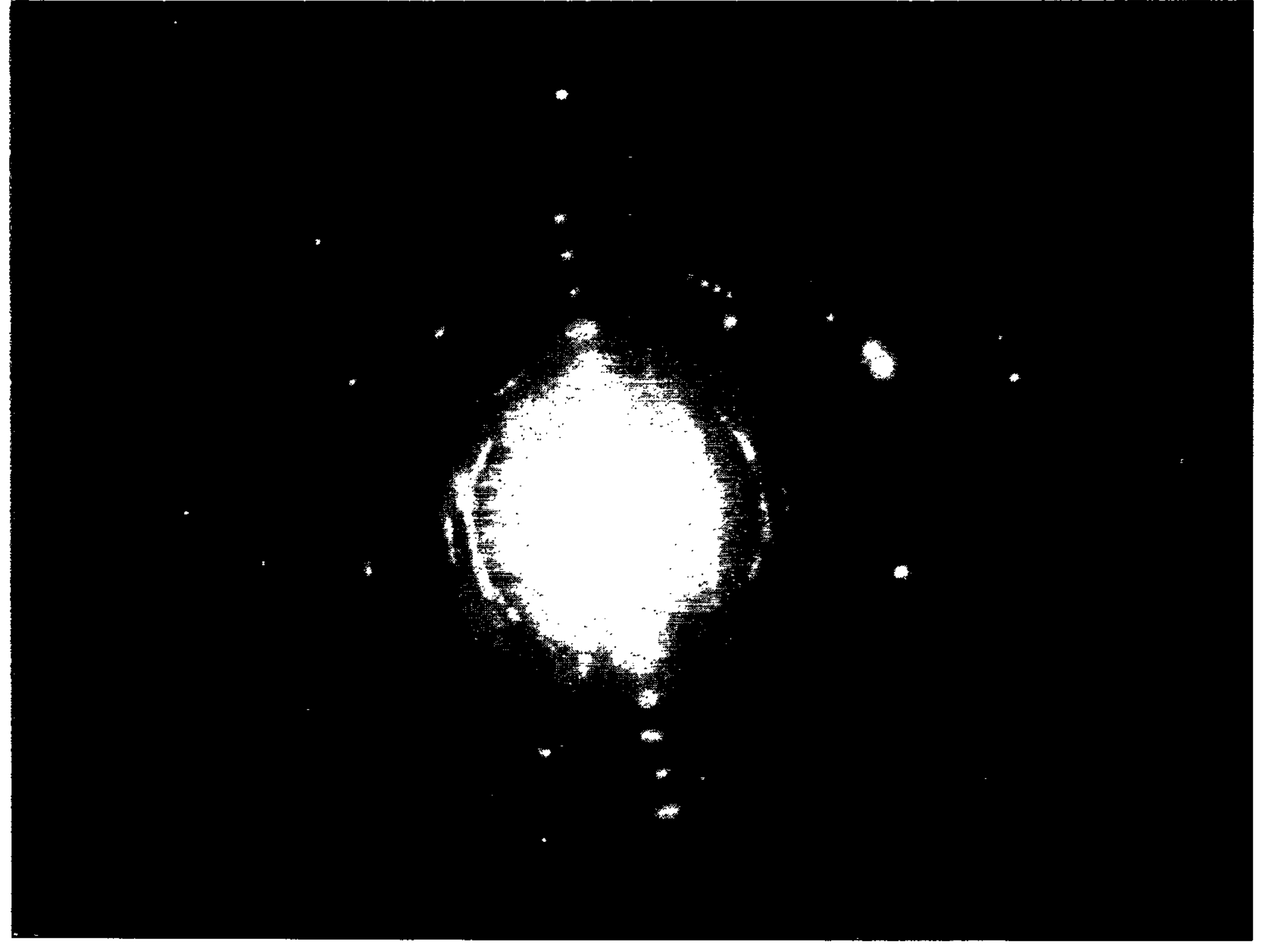
Fig. 2. — Diagramme de diffraction obtenu sur la particule d'illite du cliché précédent.

Fig. 3. — Particules de lépidocrocite de forme aciculaire.

Fig. 4. — Diagramme de diffraction obtenu sur la partie centrale du cliché précédent.

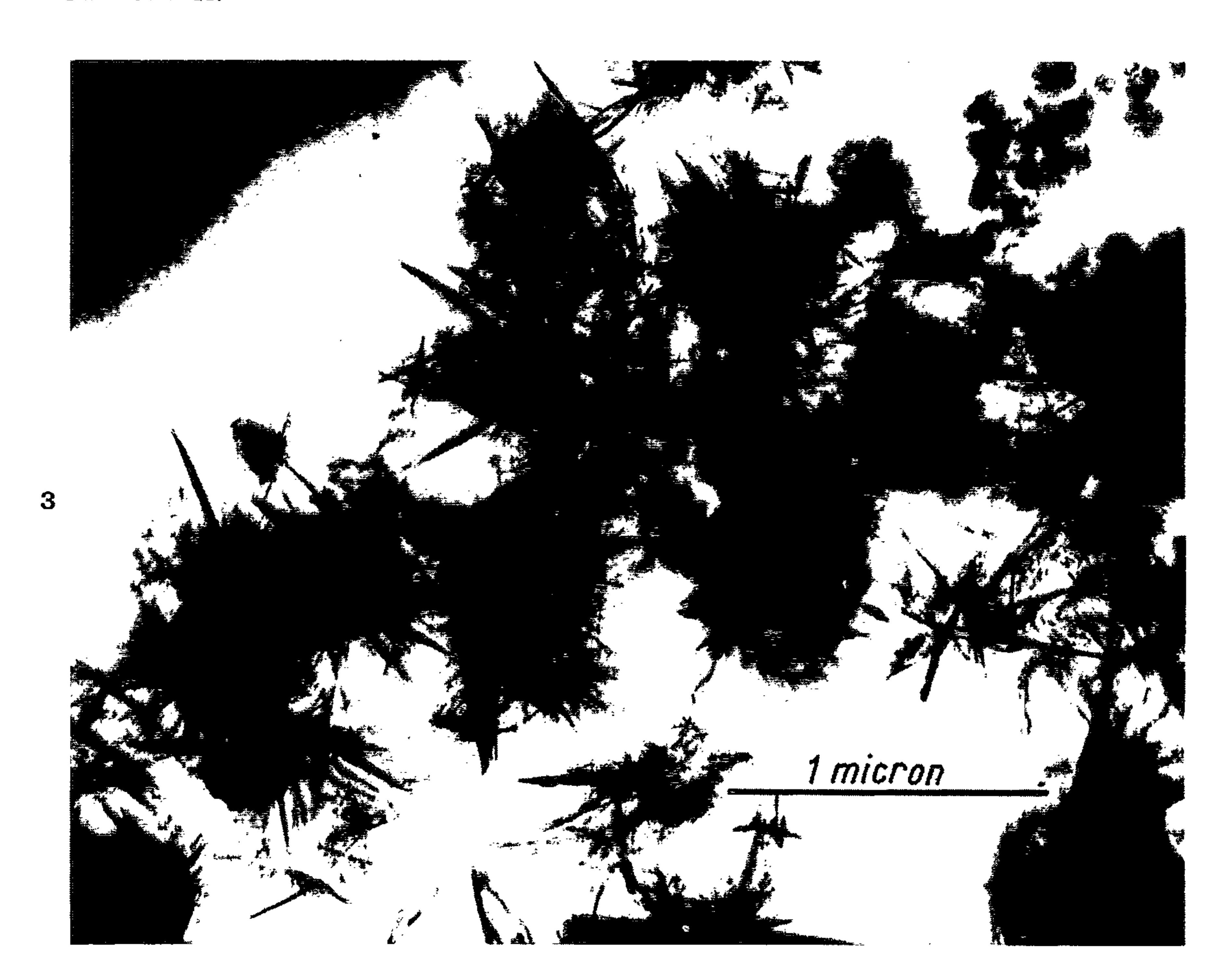


1

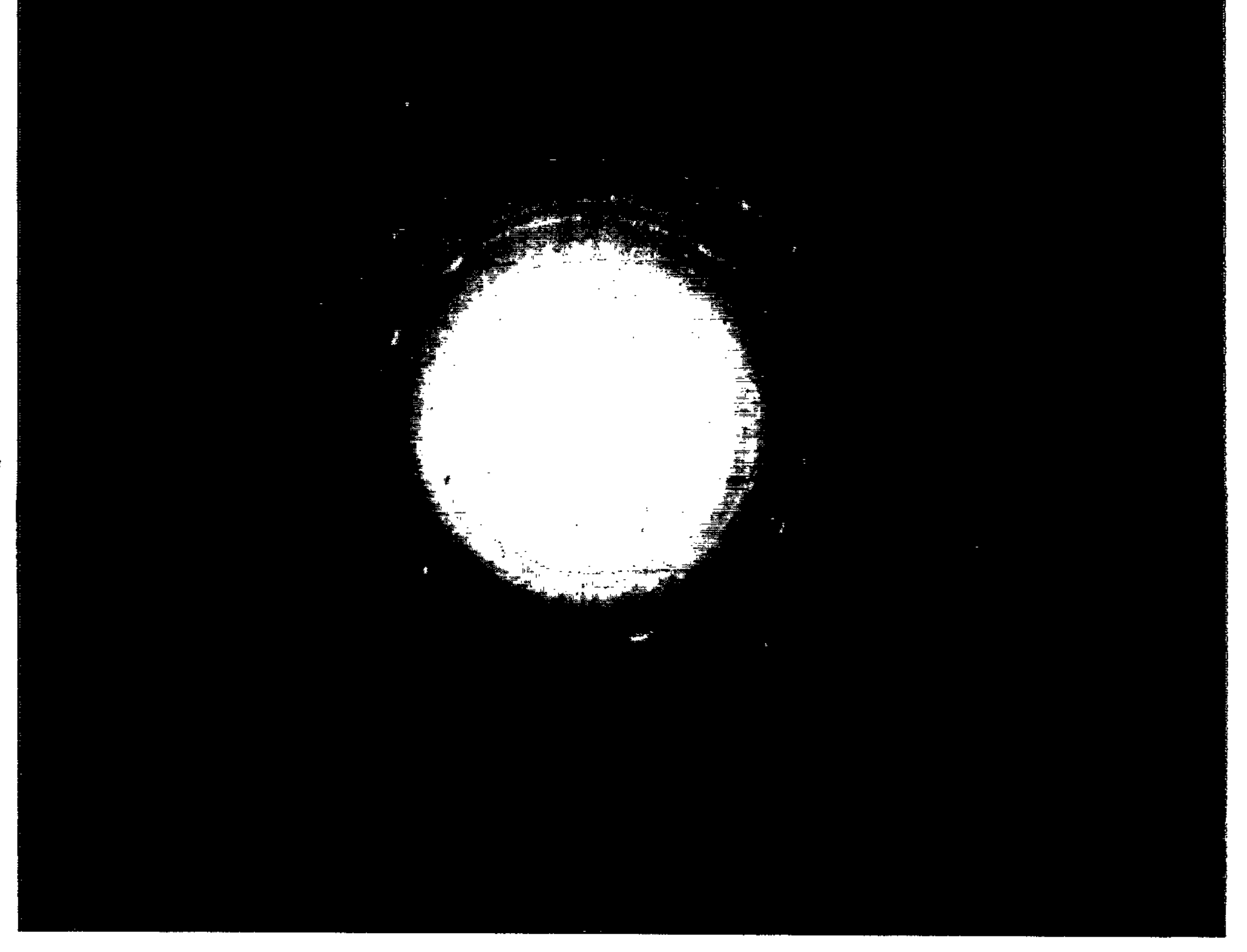


2

3



4



pseudo-hexagonale du fait qu'entre les paramètres a et b existe la relation $b = a\sqrt{3}$ avec une assez bonne approximation. Elles sont fortement aplaties suivant l'axe c et, même sur des coupes, on observe surtout l'orientation où le plan (001) est parallèle au film support. Elles ont alors l'aspect de lamelles. Le diagramme de diffraction ne contient le plus souvent que des taches h^{ko} [9] et ne permet d'atteindre que les paramètres a et b qui sont très voisins pour toutes les argiles.

Nous avons cependant observé des orientations où le plan (001) du cristal est oblique par rapport à la direction du faisceau d'électrons ou parallèle à cette direction (*fig.* 1 et 2). Il est alors possible de calculer le paramètre c, qui permet de différencier facilement les différentes argiles (7,15 Å pour la kaolinite, 10 Å pour l'illite). Sur le diagramme de la figure 2, on trouve $c = 10$ Å, la particule représentée sur la figure 1 est de l'illite. Nous remarquons que ce minéral, coupé perpendiculairement au plan (001), prend la forme d'aiguilles alors que, coupé parallèlement à ce plan, il se présente sous forme de lamelles. Les critères morphologiques doivent être utilisés avec une grande prudence dans la reconnaissance des argiles sur une coupe.

Les particules de quartz ne se coupent pas et on les observe le plus souvent sous forme de grains sombres à bords plus ou moins arrondis. Leur diamètre est généralement de l'ordre du micron. On n'obtient un diagramme de diffraction que dans le cas où le bord de la particule observée est suffisamment aminci.

b. Identification de minéraux non décelés par rayons X. — Nous avons examiné un échantillon de cendre d'anthracite russe qui, d'après l'analyse par rayons X, contenait du mica, de l'hématite, de l'anhydrite et du quartz. Nous l'avons broyé (grains inférieurs à 3 μ), enrobé dans du méthacrylate de butyle et coupé à l'aide d'un microtome équipé d'un couteau de diamant. En plus des minéraux indiqués ci-dessus, nous avons pu identifier de la lépidocrocite grâce à son diagramme de diffraction (*fig.* 4). En microscopie, ce minéral se présente sous forme de fines aiguilles (*fig.* 3).

Dans le cadre d'une étude sur les substances possédant une action inhibitrice sur le développement des granulomes fibrogènes par le quartz, nous avons été conduits à examiner cet échantillon et nous avons constaté qu'il possédait un pouvoir protecteur important vis-à-vis du quartz. Le rôle des oxydes de fer dans cette action est fort complexe [10] et nous pensons que la microdiffraction, en permettant d'identifier des constituants minéraux présents en faible proportion, peut contribuer à élucider ces phénomènes.

Conclusion. — Nous avons montré que la microdiffraction permet de mesurer les paramètres cristallins des particules minérales observées sur les coupes ultra-minces d'un poumon pneumoconiotique avec une précision suffisante pour rendre possible leur identification. Cette méthode

permet une localisation de chaque particule individuelle bien meilleure que l'analyse par microsonde et la microradiographie par projection du fait qu'elle s'associe directement à l'observation au microscope électronique. Elle permet de mettre en évidence, dans un mélange, des constituants minéraux présents en proportion trop faible pour être identifiables par diffraction X. On peut espérer qu'elle apportera une contribution à la détermination de la nature des substances possédant un pouvoir protecteur vis-à-vis du quartz.

(*) Séance du 9 août 1965.

(1) A. POLICARD, C. GERNEZ-RIEUX, A. TACQUET, A. COLLET, J. C. MARTIN et S. PRÉGERMAIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3940.

(2) A. J. TOUSIMIS, *Electron-Probe Microanalysis of Biological Specimens* dans *X-ray optics and X-ray Microanalysis* publié sous la direction de H. H. PATTEE, V. E. COSSLETT, A. ENGSTRÖM, Academic Press, New-York et Londres, 1963, p. 539-557; V. R. COSSLETT et V. R. SWITSUR, *Some Biological Applications of the Scanning Microanalyzer*, même ouvrage, p. 507-512; R. C. MELLORS et K. G. CARROLL, *Nature*, 192, 1961, p. 1090-1092.

(3) A. J. ROBERTSON, D. RIVERS, G. NAGELSCHMIDT et P. DUNCUMB, *The Lancet*, 1961, p. 1089-1093.

(4) C. A. BAUD, S. KIMOTO et H. HASHIMOTO, *Experientia*, 19, p. 524-526.

(5) R. EVEN, M. CAPITANT, J. GONI, Y. ROSE et J. ROUJEAU, *La Presse Médicale*, 73, 1965, p. 957-960; M. CAPITANT, J. GONI, Y. ROSE et J. ROUJEAU, *Bull. Soc. franç. Minér. et Cristall.*, 87, 1964, p. 300-315.

(6) P. GALLE, *Intérêt de la microanalyse par sonde électronique (sonde de Castaing) en biologie (Colloque annuel de la Société française de Microscopie électronique*, Marseille, 1, 2 et 3 mars 1965). Résumé paru dans le *Journal de Microscopie*, 4, 1965, p. 137.

(7) A. COLLET, A. TACQUET, J. C. MARTIN, R. DEVULDER, C. REUET, CH. GERNEZ-RIEUX et A. POLICARD, *Journal français de Médecine et de Chirurgie thoraciques*, 19, 1965, p. 111-125.

(8) G. W. BRINDLEY et C. DE KIMPE, *The American Mineralogist*, 46, 1961, p. 1005-1016.

(9) A. OBERLIN, *Études morphologiques et structurales, dans le traité de Microscopie électronique* publie sous la direction de C. Magnan, Hermann, Paris, 1961, p. 523-597.

(10) P. GROSS, M. L. WESTRICK et J. M. MC NERNEY, *Diseases of the Chest*, XXXVII, 1960, p. 1-7; M. LANDWEHR, E. BRUCKMANN, W. T. ULMER et E. REIF, *Internationales Archiv für Gewerbe pathologie und Gewerbehygiene*, 19, 1962, p. 353-369.

(Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, Verneuil-en-Halatte
et *Centre National d'Études des Télécommunications, 3, avenue de la République, Issy-les-Moulineaux, Seine.)*

BIOCHIMIE ÉLECTRONIQUE. — *Aspect électronique de l'inhibition de la duplication du DNA cellulaire par les antimitotiques.* Note de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les Pu ou Py analogues des bases puriques et pyrimidiques naturelles sont antimitotiques lorsqu'elles forment des Pu-Py dont le p. b. n. l. est « accepteur » par rapport au p. h. n. o. de A-T ou de G-C du DNA cellulaire. Des « analogues » formant des p. h. n. o. « donneurs » sur un des p. b. n. l. du DNA donnent des mutants. Des Pu-Py analogues ni « donneurs » ni « accepteurs » sont sans action sur la mitose.

Dans une Note précédente (1) il a été montré selon la Biochimie électronique, que la duplication du DNA qui précède la mitose peut avoir lieu par l'intermédiaire d'un cation métallique M^{+n}. Il suffit que le cation métallique fasse varier les niveaux d'énergie des électrons π des molécules Pu-M^{+n}-Py de telle façon que les A-M^{+n}-T aient leur plus bas niveau libre (p.b.n.l.) accepteur de la paire d'électrons π occupant le plus haut niveau occupé (p.h.n.o.) de A-T et que les G-M^{+n}-C aient leur p.b.n.l. accepteur de la paire d'électrons π occupant le p.h.n.o. de G-C. Par l'intermédiaire du *complexe de transition à liaisons* π, DNA-M^{+n}-DNA formé des molécules complexes (A-T)-M^{+n}(A-T) et (G-C)-M^{+n}-(G-C), il va se synthétiser à partir du DNA naturel comme modèle un DNA identique du point de vue du nombre et de la disposition des plans A-T et G-C. La polymérase active la formation des liaisons diesters entre les A-T et C-G accolés aux A-T et G-C du DNA modèle.

Des bases puriques ou pyrimidiques analogues à l'adénine, à la guanine, à la thymine ou la cytosine forment des Pu-Py « analogues » qui peuvent avoir des p.b.n.l. accepteurs comme les Pu-M^{+n}-Py. En recevant les électrons π de liaisons à la place des Pu-M^{+n}-Py, ils servent alors de « pièges » et empêchent que se constitue le complexe de transition DNA-M^{+n}-DNA qui précède la mitose.

Pour vérifier si cette hypothèse est valable un certain nombre d'analogues ont été étudiés du point de vue électronique afin de voir si leurs propriétés de « donneurs » ou « d'accepteurs » sont en relation avec leur pouvoir antimitotique.

1. Bases puriques ou pyrimidiques antimitotiques. — La base purique ou pyrimidique analogue à une des bases puriques ou pyrimidiques naturelles, va dans le milieu cellulaire, se lier à la base pyrimidique ou purique correspondante dans le DNA.

Le calcul des niveaux d'énergie des électrons π doit donc être effectué sur la molécule (base purique analogue)-(base pyrimidique).

A. *Bases puriques analogues de la guanine ou de l'adénine.* — 1° *La thioguanine* diffère de la guanine par un groupement SH au lieu de OH lié au sommet 6'.

	Thioguanine-cytosine.	G-C.	G-3 H-C (Watson et Crick).
p. h. n. o	1,322 9	1,321 0	1,188 1
p. b. n. l	1,200 0	1,178 5	0,998 8

D'après les résultats ci-dessus on voit que le p.b.n.l. de la thioguanine-cytosine est accepteur de la paire d'électrons occupant le p.h.n.o. (1,1881) de G-3 H-C où selon le modèle de Watson et Crick la guanine est liée à la cytosine par trois liaisons H. Par contre il n'y a aucune intéraction avec le G-C légèrement dénaturé.

2° la 6-*mercaptopurine* est un analogue de l'adénine avec SH à la place du groupement NH_2 lié au C du sommet 6'.

	6-mercaptopurine-cytosine.	G-3 H-C.
p. h. n. o	1,758 8	1,188 1
p. b. n. l	1,199 7	0,998 8

Comme pour la thioguanine le p.b.n.l. de la 6'-mercaptopurine-cytosine est accepteur de la paire d'électrons occupant le p.h.n.o. de G-3 H-C. Chaque molécule complexe ainsi formée bloque chaque paire d'électrons de liaison π du DNA modèle.

Discussion. — On peut penser que les cellules dans lesquelles ces analogues des bases puriques sont antimitotiques, ont pour cation intermédiaire pour la duplication du DNA, soit Na^+ soit K^+ :

	G-3 H-C.	G-Na+-C.	G-K+-C.	6' SHG-C.	6' SHA-C.
p. h. n. o	1,188 1	1,320 7	1,320 7	1,322 9	1,758 8
p. b. n. l	0,998 8	1,197 5	1,192 1	1,200 0	1,199 7

D'après ce tableau on voit que les p.b.n.l. « accepteurs » des analogues des bases purique-cytosine, sont plus bas que ceux donnés par les complexes sodiques ou potassiques. Or les électrons ont tendance à occuper les niveaux dont l'énergie est la plus basse (valeur absolue la plus élevée). Dans les cas où l'analogue est incorporé à l'acide nucléique, les électrons π de G-3H-C qui pourraient servir à former les complexes intermédiaires (G-C)-M^+-(G-C) entre le DNA modèle et les G-C libres sont bloqués, dans des liaisons avec 6'SHG-C ou 6'SHA-C. Il s'ensuit que la synthèse de DNA identique au DNA modèle est inhibée et de ce fait la mitose ne peut être provoquée. Ce qui est bien en accord avec le fait que ces analogues soient antimitotiques.

B. *Bases pyrimidiques analogues de la thymine et de la cytosine.* — 1° *Dérivés de l'uracile* : Un certain nombre de dérivés de l'uracile ou le sommet 5' est lié à un groupement autre que CH_3 peuvent être considérés comme des analogues de la thymine, tels la fluorouracile (FU), l'acide 5'-fluoro-orotique (FO), le 4-méthyl 5-bis-(β-chloréthyl) aminouracile (DOPAN). Ces analogues de la thymine peuvent se lier à l'adénine. On peut alors

calculer les niveaux d'énergie des électrons π dans la molécule (adénine-base pyrimidique analogue) et comparer avec ceux de A-T du DNA naturel.

	A-FU.	A-FO.	A-DOPAN.	A-T.	A-Na^+-T.	A-K^+-T.
p. h. n. o.	1,3567	1,6193	1,5736	1,2410	1,2898	1,2894
p. b. n. l.	1,3232	1,2410	1,2957	1,2239	1,2709	1,2637

D'après ce tableau on voit que les trois analogues de la thymine donnent avec l'adénine des molécules dont le p.b.n.l. est accepteur de la paire d'électrons π occupant le p.h.n.o. (1,2410) de A-T. Ils constituent donc des « pièges » pour ces électrons π mais à des degrés divers.

Si l'on considère, comme précédemment, que soit Na^+ soit K^+ est le cation intermédiaire dans la duplication naturelle du DNA on voit que le p.b.n.l. de A-FO (1,2410) est légèrement au-dessus du p.b.n.l. (1,2637) de A-K^+-T et (1,2709) de A-Na^+-T. Donc sauf si cet analogue est en excès, ils n'inhiberont que faiblement la duplication du DNA.

Par contre A-FU a son p.b.n.l. très au-dessous et doit être beaucoup plus actif. Si l'on compare aux niveaux d'énergie de G-2H-C du DNA légèrement dénaturé, le p.h.n.o. (1,3210) de G-2H-C est donneur sur le p.b.n.l. (1,3232) de A-FU. De même le p.b.n.l. (1,2957) de A-DOPAN peut servir de « piège » pour la paire d'électrons occupant le p.h.n.l. (1,2410) de A-T.

2° *La 2'-thio 3'-méthylcytosine* : Cet analogue de la cytosine peut se lier à la guanine, on peut comparer les niveaux d'énergie des électrons π de la molécule ainsi formée avec ceux du G-C du DNA naturel :

	G-2' SH-5' MC.	G-3 H-C.	G-2 H-C.	G-M_{tr}^{+n}-C.
p. h. n. o	1,3338	1,1881	1,3210	–
p. b. n. l...............	1,3207	0,9988	1,1785	1,3200

Le p.b.n.l. (1,3207) du G-2'SH-5'MC est sensiblement à la même hauteur que le p.h.n.o. (1,3210) de G-2H-C d'un DNA légèrement dénaturé. Il peut donc servir de « piège » pour la paire d'électrons de liaisons entre G-2H-C et G-M_{tr}^{+n}-C lorsque le DNA est légèrement dénaturé et que le facteur de la duplication du DNA est un cation métallique du premier groupe de transition.

2. Bases puriques ou pyrimidiques non activés comme antimitotiques. — 1° *Le 8'-aza-6'-mercaptopurine*, diffère simplement du 6'-mercaptopurine, antimétabolite dans la mitose, par un HN_2 lié au C du sommet 8'. Ce groupement « donneur » va élever les niveaux d'énergie par rapport à ceux de l'antimétabolite :

	8'-aza-6'-mercaptopurine-cytosine.	G-3 H-C.	G-2 H-C.	A-T.
p. h. n. o	1,2119	1,1881	1,3210	1,2410
p. b. n. l...............	1,0819	0,9988	1,1785	1,2239

Cette base purique donne avec la cytosine une molécule dont le p.b.n.l. n'est plus accepteur par rapport aux p.h.n.o. des Pu-Py du DNA.

2° 6'-*carboxypurine*, diffère de la métabolite adénine par un COOH à la place du NH_2. Ce groupement doit abaisser les niveaux d'énergie occupés par les électrons π dans la molécule 6'-carboxypurine-cytosine :

	6'-carboxypurine-cytosine.	A-T.	G-3 H-C.
p. h. n. o	1,758 7	1,241 0	1,188 1
p. b. n. l	1,178 1	1,223 9	0,998 8

Le p.h.n.o. est surtout fortement abaissé, mais le p.b.n.l. est trop élevé pour être accepteur par rapport à A-T et G-C du DNA.

3. Analogues actifs mais pouvant donner des mutants. — 2.6-*aminopurine*. — Analogue de l'adénine mais avec un groupement NH_2 lié au sommet 2'. Cet analogue peut être lié à la thymine :

	2.6-aminopurine-thymine.	A-T.	G-C.	A-Na⁺-T.	A-K⁺-T.
p. b. n. o	1,245 1	1,241 0	1,188 1	1,289 8	1,289 4
p. b. n. l	1,197 8	1,223 9	0,998 8	1,270 9	1,263 7

Le p.b.n.l. (1,1978) de la 2.6-aminopurine-thymine est accepteur de la paire d'électrons occupant le p.h.n.o. (1,1881) de G-C, il peut donc agir comme antimitotique en servant de « piège » pour les électrons de liaisons entre G-C et G-M^+-C si le facteur intermédiaire de la duplication du DNA est Na^+ ou K^+.

Toutefois le p.h.n.o. (1,2451) peut servir d'écran entre le p.h.n.o. (1,2410) de A-T et les p.b.n.l. (1,2637 et 1,2709) de A-K^+-T ou A-Na^+-T. C'est donc une paire d'électrons π occupant le p.h.n.o. de l'antimétabolite qui peut servir de liaison dans la duplication à l'aide du cation métallique. Ce n'est plus alors un DNA contenant A-T qui se synthétise mais un DNA ayant incorporé les molécules de 2.6-aminopurine-T, provoquant ainsi une mutation.

(1) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3494.

(45, *boulevard Murat, Paris*, 16e.)

IMMUNOLOGIE. — *Immunité de diffusion et phénomènes de protection par les anticorps en Virologie.* Note de M. **Francis Roger** et Mme **Annie Roger**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Après inoculation locale du virus de la chorio-méningite lymphocytaire (CML), une partie des animaux est spontanément protégée par le système lymphatique contre la généralisation du virus (*immunité de diffusion naturelle*). Les autres animaux, qui, normalement, succombent à la généralisation de l'infection, peuvent à leur tour être protégés grâce au transfert des anticorps qui renforcent l'efficacité de leur filtre lymphatique (*immunité de diffusion acquise, passive*).

Le système lymphatique des Mammifères est classiquement considéré comme inefficace contre la généralisation des virus à partir d'un foyer local d'infection.

Cependant, si l'on inocule localement le virus de lachorioméningite lymphocytaire à des souris par voie sous-cutanée plantaire (Scp), un mode de contamination qui implique précisément une longue diffusion initiale à l'intérieur du système lymphatique [1], une proportion élevée d'animaux se trouve protégée contre les complications générales de l'infection et, corrélativement, contre toute mortalité [2]. Cette proportion dépend de facteurs génétiques, indépendants eux-mêmes du sexe mais caractéristiques des colonies de souris (dans les souris albinos de souche « Albany », par exemple, il existe deux sortes de colonies qui diffèrent par leur taux de survie : 61 % chez l'une; 87 % chez l'autre [[3], [4], [5]].

Nous avons pensé que la suppression des complications générales provenait du blocage de la diffusion du virus et, pour le vérifier, nous nous sommes livrés à des expériences de transfert de suspensions de cerveau ou d'organes (foie et rate).

Nous avons effectivement isolé le virus chez tous les animaux qui avaient succombé à une CML aiguë typique (25 individus étudiés) ou qui avaient été atteints d'une CML chronique [2] (15 souris), c'est-à-dire chez tous ceux qui ont présenté des complications généralisées. En revanche, nous avons échoué chez les souris indemnes de telles complications (10 animaux).

La filtration du virus (souche WE) à partir du foyer local d'infection, où une maladie typique (œdème inflammatoire) [2] a constamment été présente, est donc, chez une proportion élevée d'animaux, parfaitement efficace. Nous avons donné à ce phénomène le nom d'*immunité de diffusion naturelle* pour rappeler son caractère spontané et le stade de l'infection auquel il se rattache.

Compte tenu des incertitudes actuelles sur l'efficacité des anticorps en Virologie, où nul ne conteste leur importance comme témoins des infections mais où leur rôle dans l'immunité est un sujet durable de controverses, nous avons voulu savoir si les anticorps anti-CML étaient capables

de protéger les animaux qui normalement succombent, par généralisation du virus, après inoculation Scp.

Nous adressant à des colonies où le pourcentage des complications générales est élevé (39 %), nous avons procédé, chez des animaux qui recevaient, par ailleurs, localement, 100 particules de virus environ (souche WE) au transfert passif d'anticorps dont la présence avait été dûment contrôlée dans des réactions de séro-neutralisation (sérums humains de convalescents, sérums de lapins et de cobayes hyperimmunisés).

Nous avons constaté, sous l'influence des anticorps, la disparition complète des CML aiguës ou chroniques et la suppression de toute mortalité. Chez plus de 300 souris inoculées, alors que nous étions statistiquement en droit d'attendre une mortalité comprise entre 108 et 132 individus [en admettant une distribution normale de la mortalité et un niveau de probabilité de 95 % ([4])], il n'y a eu, en effet, aucun décès ni aucune généralisation de la maladie.

Le contrôle de la virulence du cerveau, effectué par passage intracérébral à partir de 15 animaux provenant de cette expérience et dont le cerveau a été transféré chaque fois à trois souris a montré une absence complète de propriétés infectantes.

Les anticorps ont donc conféré aux animaux neufs, génétiquement sensibles c'est-à-dire dépourvus d'une immunité *spontanée* de diffusion, une véritable *immunité de diffusion passivement acquise* mais aussi efficace que l'immunité de diffusion naturelle.

Comme les anticorps sont, par ailleurs, totalement inactifs dans les expériences de transfert si le virus est porté directement au contact des récepteurs généraux (notamment par voie méningée) et qu'ils ne protègent pas contre la généralisation par voie sanguine (en particulier, après inoculation péritonéale), il faut, de toute évidence qu'ils aient exercé leur effet protecteur à l'intérieur même du système de filtration lymphatique qui s'est trouvé modifié par eux dans sa capacité d'immobilisation du virus et qui est devenu ainsi, sous contrôle immunologique, pleinement efficace.

L'immunité de diffusion passive s'est montrée, par ailleurs, indépendante du lieu d'introduction des anticorps (elle a été totale après leur injection péritonéale, sous-cutanée ou sous-cutanée plantaire). Elle a été constatée, dans les limites de nos expériences, depuis 8 jours au moins avant jusqu'à 6 jours après l'inoculation du virus. Elle a été assez sensible pour être utilisée en vue de la recherche et du titrage des anticorps (réactions de séro-protection).

L'existence de l'immunité de diffusion *naturelle* explique peut-être pourquoi certains virus dont l'infection est initialement localisée ne provoquent des complications générales graves que chez certains individus, les variations de cette immunité conditionnant l'absence ou la présence de généralisations secondaires.

L'immunité de diffusion *acquise* peut elle-même rendre compte, sous sa forme *passive*, de l'efficacité des anticorps dans la prophylaxie des complications générales graves de certaines infections à virus.

Sous sa forme *activement acquise*, elle pourrait expliquer, en dehors même de toute immunité anti-infectieuse spécifique (qui resterait, par exemple, le privilège d'un contact antérieur avec le virus vivant homologue), la résistance de l'organisme aux complications générales graves de certaines infections virales initialement localisées (dans le cas notamment des vaccinations par antigène inactivé qui provoquent l'apparition d'anticorps neutralisants sériques).

L'avenir nous dira si le schéma expérimental de la CML rapporté ici est susceptible de s'appliquer à des virus d'autres familles et, en particulier, à celui de la poliomyélite dont l'infection intestinale d'abord puis générale, est notoirement diphasée, dont les complications générales graves, présentes ou non selon les individus, sont apparemment réglées par des facteurs personnels et peuvent être prévenues, en dehors de toute immunité d'infection, par le transfert passif des anticorps ou une immunisation active par antigène tué.

(1) F. Roger et A. Roger, *Ann. Inst. Pasteur*, 103, 1962, p. 312-313.
(2) F. Roger, *Ann. Inst. Pasteur*, 104, 1963, p. 347-360.
(3) F. Roger et A. Roger, *Ann. Inst. Pasteur*, 105, 1963, p. 476-485.
(4) F. Roger et A. Roger, *Ann. Inst. Pasteur*, 105, 1963, p. 612-623.
(5) F. Roger et A. Roger, *Ann. Inst. Pasteur*, 106, 1964, p. 588-601.

(*Laboratoire de Cyto-Immunologie, Institut Pasteur, 25, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e.*)